

**Nahinfrarotspektroskopische Untersuchungen
zum Phasenverhalten und zur Assoziation von
3-Hexanol, 3-Methyl-3-pentanol in CO_2 und CClF_3
sowie 1-Octadecanol in CO_2 zwischen
320 und 400 K und bei Drücken bis 75 MPa**

DISSERTATION

zur Erlangung des Doktorgrades
der Naturwissenschaften
der Fakultät für Chemie der Ruhr-Universität Bochum

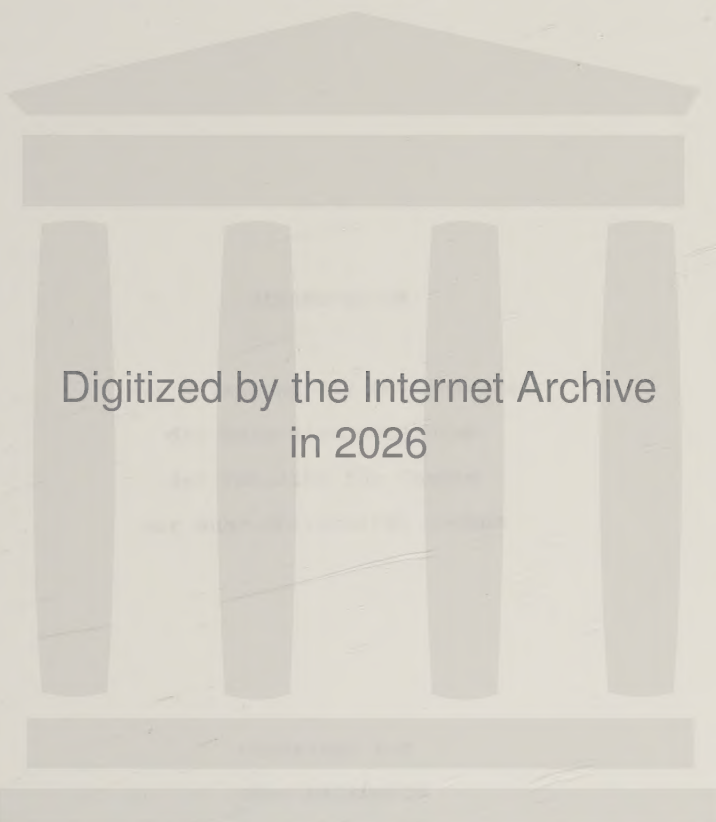
vorgelegt von

JÖRG FRIEDRICH

aus Essen

Bochum, Juni 1988





Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41546619_0006

Nahinfrarotspektroskopische Untersuchungen zum Phasenverhalten und zur Assoziation von 3-Hexanol, 3-Methyl-3-pentanol in CO_2 und CClF_3 sowie 1-Octadecanol in CO_2 zwischen 320 und 400 K und bei Drücken bis 75 MPa

DISSERTATION

zur Erlangung des Doktorgrades
der Naturwissenschaften
der Fakultät für Chemie
der Ruhr-Universität Bochum

vorgelegt von
JÖRG FRIEDRICH
aus Essen

Bochum, Juni 1988

Meiner Familie

1. Mein Leben	1
1.1 Meine Kindheit	1
1.2 Meine Jugend	2
1.3 Meine Ausbildung	3
1.4 Meine Berufstätigkeit	4
1.5 Meine Familie	5
1.6 Meine Hobbies	6
1.7 Meine Reisen	7
1.8 Meine Gedanken	8
1.9 Meine Hoffnungen	9
1.10 Meine Ängste	10
1.11 Meine Träume	11
1.12 Meine Wünsche	12
1.13 Meine Sorgen	13
1.14 Meine Freuden	14
1.15 Meine Leidenschaften	15
1.16 Meine Ideale	16
1.17 Meine Prinzipien	17
1.18 Meine Werte	18
1.19 Meine Überzeugungen	19
1.20 Meine Visionen	20
1.21 Meine Pläne	21
1.22 Meine Ziele	22
1.23 Meine Aufgaben	23
1.24 Meine Verantwortlichkeiten	24
1.25 Meine Pflichten	25
1.26 Meine Rechte	26
1.27 Meine Freiheiten	27
1.28 Meine Möglichkeiten	28
1.29 Meine Chancen	29
1.30 Meine Risiken	30
1.31 Meine Gefahren	31
1.32 Meine Probleme	32
1.33 Meine Schwierigkeiten	33
1.34 Meine Hindernisse	34
1.35 Meine Herausforderungen	35
1.36 Meine Tests	36
1.37 Meine Prüfungen	37
1.38 Meine Bewährungsproben	38
1.39 Meine Leiden	39
1.40 Meine Schmerzen	40
1.41 Meine Tränen	41
1.42 Meine Wunden	42
1.43 Meine Narben	43
1.44 Meine Heilungen	44
1.45 Meine Wunder	45
1.46 Meine Zeichen	46
1.47 Meine Botschaften	47
1.48 Meine Lehren	48
1.49 Meine Erfahrungen	49
1.50 Meine Erkenntnisse	50
1.51 Meine Weisheiten	51
1.52 Meine Einsichten	52
1.53 Meine Entdeckungen	53
1.54 Meine Erfolge	54
1.55 Meine Siege	55
1.56 Meine Niederlagen	56
1.57 Meine Enttäuschungen	57
1.58 Meine Enttäuschungen	58
1.59 Meine Enttäuschungen	59
1.60 Meine Enttäuschungen	60
1.61 Meine Enttäuschungen	61
1.62 Meine Enttäuschungen	62
1.63 Meine Enttäuschungen	63
1.64 Meine Enttäuschungen	64
1.65 Meine Enttäuschungen	65
1.66 Meine Enttäuschungen	66
1.67 Meine Enttäuschungen	67
1.68 Meine Enttäuschungen	68
1.69 Meine Enttäuschungen	69
1.70 Meine Enttäuschungen	70
1.71 Meine Enttäuschungen	71
1.72 Meine Enttäuschungen	72
1.73 Meine Enttäuschungen	73
1.74 Meine Enttäuschungen	74
1.75 Meine Enttäuschungen	75
1.76 Meine Enttäuschungen	76
1.77 Meine Enttäuschungen	77
1.78 Meine Enttäuschungen	78
1.79 Meine Enttäuschungen	79
1.80 Meine Enttäuschungen	80
1.81 Meine Enttäuschungen	81
1.82 Meine Enttäuschungen	82
1.83 Meine Enttäuschungen	83
1.84 Meine Enttäuschungen	84
1.85 Meine Enttäuschungen	85
1.86 Meine Enttäuschungen	86
1.87 Meine Enttäuschungen	87
1.88 Meine Enttäuschungen	88
1.89 Meine Enttäuschungen	89
1.90 Meine Enttäuschungen	90
1.91 Meine Enttäuschungen	91
1.92 Meine Enttäuschungen	92
1.93 Meine Enttäuschungen	93
1.94 Meine Enttäuschungen	94
1.95 Meine Enttäuschungen	95
1.96 Meine Enttäuschungen	96
1.97 Meine Enttäuschungen	97
1.98 Meine Enttäuschungen	98
1.99 Meine Enttäuschungen	99
1.100 Meine Enttäuschungen	100

Inhaltsverzeichnis

	Seite
Zusammenfassung	1
1. Einleitung	4
1.1 Thermodynamische Grundlagen binärer Mischungen	5
1.2 Experimentelle Ermittlung von Fluidphasengleichgewichten	10
2. Apparatur	15
2.1 Gesamtapparatur	15
2.2 Hochdruckzelle	18
2.3 Temperierung und Temperaturregelung	22
2.4 Druckerzeugung und -messung	23
2.5 Rührsystem	24
2.6 Aufzeichnen der Absorptionsspektren	25
2.6.1 Lichtleiterkopplung	25
2.6.2 Neues Spektrometer und Rechner	29
3. Meßverfahren	33
3.1 Nahinfrarotspektroskopie	33
3.1.1 Absorptionsbanden im Nahinfraroten	35
3.2 Auswertung der Absorptionsbanden	38
3.2.1 Bestimmung der optischen Weglänge	40
3.2.2 Autoklaveninnenvolumen	41
3.2.3 Integrierte Absorbanz	42
3.2.3.1 Erster Oberton der OH-Streckschwingung	43
3.3 Ausführung der Messung	73
3.4 Fehlerdiskussion	74
4. Meßergebnisse	77
4.1 Bestimmung der Absorptionskoeffizienten	79
4.2 Das System 3-Hexanol + CO ₂	83
4.3 Das System 3-Hexanol + CClF ₃	90
4.4 Das System 3-Methyl-3-pentanol + CO ₂	95
4.5 Das System 3-Methyl-3-pentanol + CClF ₃	100
4.6 Das System 1-Octadecanol + CO ₂	105

5. Diskussion der Meßergebnisse	112
5.1 Einfluß der Kettenverzweigung und der Kettenverlängerung auf die Löslichkeit der Alkohole	112
5.2 Assoziation der Alkohole	118
5.3 Einfluß der Gasdichte auf die Löslichkeit von Hexanol-Isomeren	123
5.4 Vergleich der Löslichkeit von Alkanolen und Alkanen	136
6. Ausblick	144
7. Anhang	148
Tabellen der Meßergebnisse	148
Verzeichnis der Abbildungen	218
Verzeichnis der Tabellen	222
Literaturverzeichnis	223

Zusammenfassung

Ziel dieser Arbeit war es, die Untersuchungen von Nickel/1/ an Hochdruckphasengleichgewichten und zum Assoziationsverhalten von Alkoholen durch Vermessen von Hexanol-Isomeren und eines unverzweigten Alkohols gelöst in überkritischen Lösungsmitteln zu vertiefen.

Im einzelnen wurden die Systeme 3-Hexanol, 3-Methyl-3-pentanol und 1-Octadecanol in Kohlendioxid und 3-Hexanol bzw. 3-Methyl-3-pentanol in Monochlortrifluormethan in einen Temperaturbereich von 323 K bis 402 K und bis zu einem Druck von 75 MPa analysiert.

Die Messungen erfolgten nach der analytischen Methode nahinfrarotspektroskopisch in einem Hochdruckmeßautoklaven. Die Verbindung des Spektrometers mit dem Autoklaven erfolgt über Lichtleiter. Ein wesentlicher Teil dieser Arbeit bestand darin, die Spektrometereinheit und die Rechnersteuerung zu erneuern und ihre Adaption zu optimieren.

Mit diesem Versuchsaufbau ist es möglich, einen Spektralbereich von 1200-2400 nm zu erschließen. Innerhalb dieses Bereichs kann zum einen über die Auswertung der Kombinationsschwingungen (2400-2200 nm) und des 1. Obertons der CH-Streckschwingung (1800-1650 nm) nach einer modifizierten Form des Lambert-Beer'schen Gesetzes die Gesamtkonzentration der Alkohole bestimmt werden und darüber hinaus durch die

Analyse des 1. Obertons der OH-Streckschwingung (≈ 1410 nm) die Monomerenkonzentration.

Sämtliche Systeme weisen im untersuchten Meßbereich Flüssig-Gas-Phasengleichgewichte mit vollständiger Mischbarkeit bei höheren Drücken auf. Einzig im 1-Octadecanol/ CO_2 -System stößt die 323,4 K-Isotherme auf die Schmelzdruckkurve, so daß sich hier aus dem lg-Gleichgewicht oberhalb von 30 MPa ein Fest-Gas-Gleichgewicht entwickelt.

Die Löslichkeit nimmt für die Hexanol-Isomeren mit steigender Verzweigung leicht zu, die Zweiphasengebiete liegen bei derselben Temperatur im Druck um bis zu 1 MPa tiefer. Ein Wechsel des Lösungsmittelgases von CO_2 auf CClF_3 bewirkt für dasselbe Hexanol-Isomer eine deutliche Zunahme der Löslichkeit. So liegen z.B. für 3-Methyl-3-pentanol im Frigen sämtliche heterogenen Zustandsgebiete unter 10 MPa, während sie im Kohlendioxid nur bei der 323,4 K-Isotherme unterhalb dieses Druckes liegen. Eine Kettenverlängerung auf 1-Octadecanol erniedrigt die Löslichkeit des Alkohols in CO_2 stark.

Alle Systeme zeigen über einen weiten Konzentrationsbereich ein von der Lösungsmitteldichte abhängiges Lösungsverhalten; für konstanten Druck verringert sich die Löslichkeit bei Temperaturerhöhung.

Für die Hexanol-Isomeren wird der Einfluß der Lösungsmittelgasdichte untersucht, wobei gefunden wurde, daß bezogen auf

die Stoffmengenkonzentration des Extraktionsgases das Frigen das bessere Lösungsmittel ist und in bezug auf die Massenkonzentration das Kohlendioxid.

Das Assoziationsverhalten der Alkohole wird ausführlich diskutiert. Auffallend ist der starke Lösungsmiteleinfluß auf das Assoziationsverhalten auch in der flüssigen Phase, obwohl sich hier jeweils nur wenig Gas löst. Allgemein sind die Alkohole in CClF_3 stärker assoziiert als in CO_2 und in der flüssigen Phase stärker als in der Gasphase, wobei der Rückgang der Monomerenkonzentration in der Gasphase jeweils ausgeprägter ist als in der flüssigen Phase. Bei 3-Hexanol in CO_2 ist in der Gasphase z.B. eine Abnahme des Monomerenanteils auf 70% zu beobachten bei einer Gesamtalkoholkonzentration 100 mg cm^{-3} , während die Monomerenkonzentration in CClF_3 in der Gasphase bei 323,4 K schon auf 30% gefallen ist bei der gleichen Gesamtalkoholkonzentration. Mit steigender Verzweigung geht ebenso wie mit einer Kettenverlängerung der Rückgang der Assoziation einher.



1. Einleitung

Ein Großteil der anfallenden Probleme in den chemischen Industrielaboratorien besteht darin, Stoffe zu trennen, sei es, um sie zu reinigen, sei es, weil nur bestimmte Komponenten eines Gemisches für die weiteren Untersuchungen von Interesse sind. Neben den üblichen Verfahren der Stofftrennung - Extraktion, Destillation, Rektifikation - hat sich in den letzten Jahren außer der Gaschromatographie (GC) und der Hochdruckflüssigkeitschromatographie (HPLC) die Trennung mit Hilfe überkritischer Lösungsmittel, die sogenannte Supercritical Fluid Chromatography (SFC) als weitere Methode etabliert. Die Fluidchromatographie erweist sich dabei immer dort als Methode der Wahl, wo die zu trennenden Substanzen entweder thermisch labil, bzw. Lösungsmittelrückstände unerwünscht sind. Ist eine Substanz thermisch labil, so ist sie in der Regel über die Gaschromatographie nicht zugänglich und bei der Alternative HPLC hat man die getrennte Substanz in einem Lösungsmittel vorliegen. Diese Nachteile kann man durch den Einsatz der SFC umgehen, da nach der Stofftrennung das Lösungsmittel durch einfaches Entspannen verflüchtigt werden kann. Ausführliche Anwendungsmöglichkeiten der SFC werden u.a. von Fjeldsted und Lee/2/, Blu, Lazarre und Guiochon/3/, Klesper, Leyendecker und Schmitz/4/ sowie Leyendecker und Leyendecker/5/ beschrieben.

Einsatzmöglichkeiten der Fluidextraktion, die über den Labormaßstab hinausgehen, werden u.a. in Büchern und Reviewar-

tikeln von Schneider, Stahl und Wilke/6/, Randall/7/, Brunner und Peter/8/, Ely und Baker/9/, Stahl, Quirin und Gerard/10/ sowie Hirata und Ishikawa/11/ vorgestellt. Wegen der hohen Kompressionskosten stößt die industrielle Nutzung jedoch noch weitestgehend auf Widerstand; nur wo besonders wertvolle Substanzen anfallen oder wo toxikologische Gesichtspunkte es erfordern, findet die Fluidextraktion ihre Anwendung. An dieser Stelle sei auf die Entcoffeinierung von Kaffeebohnen (früher mit Tetrachlormethan bzw. Methylenchlorid) und die Hopfenextraktion mit überkritischem Kohlendioxid verwiesen. Die überkritische Extraktion von Kohle und Ölschiefern, als Beispiel für eine andere denkbare Anwendung, wird dagegen noch für lange Zeit an der Kostenfrage scheitern/12/.

Für die Abschätzung der Einsatzmöglichkeiten der Fluidextraktion ist dabei die Kenntnis der Phasengleichgewichte unerlässlich. Neben Kohlendioxid werden noch andere Gase wie Methan, Ethan, Ethylen, Stickstoff, Distickstoffoxid oder halogenierte Kohlenwasserstoffe als Extraktionsgase verwendet. Im Rahmen dieser Arbeit wurde neben Kohlendioxid, als Vertreter der zuletzt genannten Klasse, Monochlortrifluormethan eingesetzt.

1.1 Thermodynamische Grundlagen binärer Mischungen

Auch das Löslichkeitsverhalten organischer Substanzen in überkritischen Lösungsmitteln unterliegt dem allgemeinen

chemischen Grundsatz "Gleiches löst Gleiches". Das heißt, je stärker sich die Stoffeigenschaften der beteiligten Komponenten unterscheiden, um so schlechter ist ihre gegenseitige Löslichkeit. Zu den für die Einstellung der verschiedenen Fluidphasengleichgewichte relevanten Stoffeigenschaften gehören dabei neben ihren kritischen Daten die Gasdichte, der Dampfdruck der schwerer flüchtigen Komponente, das Dipolmoment und die Polarisierbarkeit.

Da die Eigenschaften der schwerer flüchtigen Komponente sich leicht innerhalb einer homologen Reihe variieren lassen, ist es besonders sinnvoll, verschiedene Vertreter einer Reihe in einem überkritischen Gas zu vermessen und so Aussagen über das Löslichkeitsverhalten zu erhalten. Beispiele für diese Vorgehensweise findet man häufig in der Literatur beschrieben. Besonders hervorgehoben werden sollen an dieser Stelle die Arbeiten von Brunner/13-18/ und die Übersichtsartikel von Schneider/19, 20/. Bei Schneider werden darüber hinaus die thermodynamischen Zusammenhänge sehr ausführlich diskutiert. Umfangreichere Abhandlungen über die Entwicklung der verschiedenen Phasengleichgewichtstypen finden sich ferner bei Rowlinson und Swinton/21/, Streett/22/ sowie Konigsveld und Diepen/23/.

Im Rahmen dieser Arbeit trat nur der einfachste Phasengleichgewichtstyp auf, der immer dann zu beobachten ist, wenn die beiden Mischungspartner sich chemisch ähnlich sind und ihre kritischen Punkte relativ nahe beieinander liegen.

In diesem Fall entwickelt sich ein Flüssig-Gas-Gleichgewicht, und es resultiert nur eine durchgehende kritische Kurve, die vom kritischen Punkt der Komponente 1 zum kritischen Punkt der Komponente 2 läuft (Abbildung 1.1a). Abbildung 1.1b zeigt, daß die kritische Kurve dabei durch ein Druckmaximum (häufigster Fall), monoton, durch ein Temperaturminimum oder -maximum verlaufen kann.

Auf die weiteren Phasengleichgewichtstypen, die in Abbildung 1.1 aufgeführt sind, sei an dieser Stelle aus dem oben genannten Grund nur kurz eingegangen. Diese Gleichgewichtstypen lassen sich erklären mit der immer größer werdenden Diskrepanz der physikalisch-chemischen Eigenschaften der beteiligten Komponenten. Im Fall 1.1c taucht bei tiefen Temperaturen ein Flüssig-flüssig-Entmischungsgebiet auf mit der dazugehörenden kritischen Kurve, die bei tiefen Drücken auf der Flüssig-flüssig-Gas-Dreiphasenfläche (llg) endet. Die kritische Kurve ll kann, wie Abbildung 1.1d wiedergibt, dabei eine positive oder negative Steigung haben. Mit weiter herabgesetzter Mischbarkeit rückt die ll-kritische Kurve zu höheren Temperaturen, bis sie schließlich auf das lg-Phasengleichgewicht stößt. Nun liegt der in Abbildung 1.1e dargestellte Phasengleichgewichtstyp vor. Dabei endet der am kritischen Punkt der leichter flüchtigen Komponente beginnende Ast der kritischen Kurve relativ schnell auf der llg-Dreiphasenlinie, während der andere Ast der kritischen Kurve einen kontinuierlichen Übergang von einem lg- zu einem ll-Phasengleichgewichtstyp zeigt. Abbildung 1.1f deutet dabei

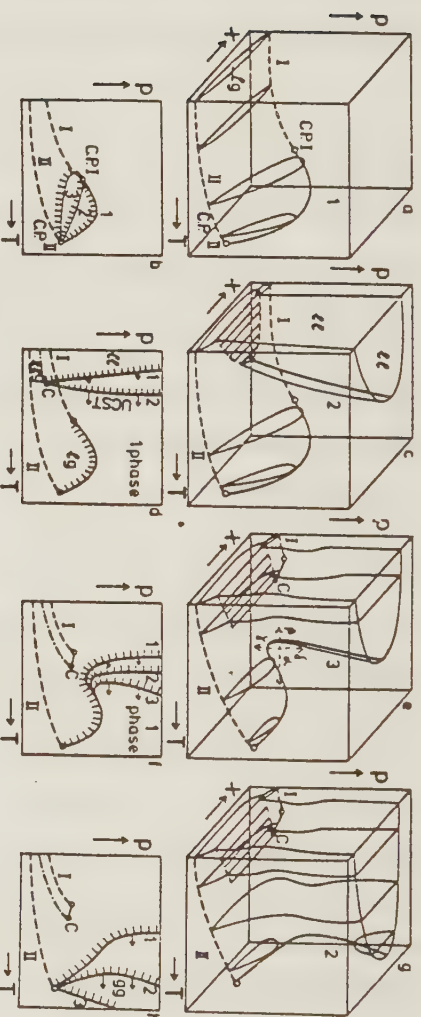


Abb. 1.1: Schematische Darstellung der p-T-x-Phasendiagramme fluider binärer Mischungen
(aus [24] entnommen)

- Dampfdruckkurven der reinen Komponenten,
- p-x-Isothermen, mmmm kritische Kurven der Mischungen,
- Dreiphasenlinien I_{lg}, CP kritischer Punkt eines Reinstoffes,
- C: kritischer Endpunkt, UCST obere Entmischungstemperatur

wieder die denkbaren Steigungen des 11-Astes an. In Abbildung 1.1e ist darüber hinaus verdeutlicht, daß durch Temperaturerhöhung (α) oder -erniedrigung (β) bzw. Druckerniedrigung (γ) oder -erhöhung (δ) das Zweiphasengebiet erreicht werden kann. Abbildung 1.1g gibt die Situation bei weiterer Herabsetzung der gegenseitigen Mischbarkeit wieder. Die kritische Kurve der Komponente 1 endet wie im Fall 1.1e auf der 11g-Dreiphasenlinie, während sich die kritische Kurve der schwerer siedenden Komponente, ausgehend vom kritischen Punkt des Reinstoffes, entweder direkt (Gas-Gas-Gleichgewicht 1. Art) oder nach Durchlaufen eines flachen Temperaturminimums zu höheren Drücken wendet (Gas-Gas-Gleichgewicht 2. Art).

Van Konynenburg/25,26/ führte für die in Abbildung 1.1 wiedergegebenen Phasengleichgewichtstypen Klassennamen ein. So entspricht die Situation in Abbildung 1.1a,b dem Typ I, in Abbildung 1.1c,d dem Typ II und in Abbildung 1.1e,f,g,h dem Typ III. Diese Einteilung in Klassen kommt dem Theoretiker sehr entgegen, da eine Klassifizierung sicherlich zum Verständnis komplizierter Zusammenhänge beiträgt, andererseits birgt diese Art der Einteilung die Gefahr zu übersehen, daß die Übergänge zwischen den einzelnen Typen fließend sind. Eine klassische Beschreibung, wie oben versucht, trägt diesem Umstand mehr Rechnung.

Der praktische Nutzen experimentell ermittelter Fluidphasengleichgewichte ist dann besonders groß, wenn man, wie bei

der vorliegenden Arbeit, die Meßergebnisse nicht in Form von Druck-Molenbruch-Diagrammen ($p(x)$) sondern Druck-Konzentrations-Diagrammen ($p(c)$) erhält. Eine Umrechnung der Molenbrüche in Konzentrationen ist nur bei gleichzeitiger Kenntnis der pVT-Daten möglich. Diese liegen meistens nicht vor.

Die unterschiedliche Auftragsweise soll anhand der Abbildung 1.2 erläutert werden. In dem oberen Teil der Abbildung sind die $p(T)$ -Projektionen für ein System wie z.B. Decan + CO_2 (a) bzw. Hexadecan + CO_2 (b) wiedergegeben. Darunter befinden sich die jeweiligen isothermen $p(x)$ -Schnitte für die Temperatur T_1 . Wie der Zeichnung zu entnehmen ist, fallen bei dieser Art der Darstellung die Punkte A und B, die der Zusammensetzung der Gasphase bzw. flüssigen Phase für die reine Komponente 2 entsprechen, zusammen. Obwohl die Molenbrüche in beiden Phasen gleich sind, unterscheiden sich die Konzentrationen um mehrere Zehnerpotenzen, daher ist auch in der untersten Abbildungsreihe ein logarithmischer Maßstab gewählt. Dieser Unterschied in den Konzentrationen kann also recht gravierend sein, darüber hinaus besteht bei dieser Art der Auftragung die Möglichkeit, direkt aus den Phasendiagrammen abzulesen, wieviel Substanz bei einem bestimmten Druck gelöst wird, was von unmittelbarem industriellen Interesse ist.

1.2 Experimentelle Ermittlung von Fluidphasengleichgewichten

Die beiden gebräuchlichsten Methoden zur Untersuchung von

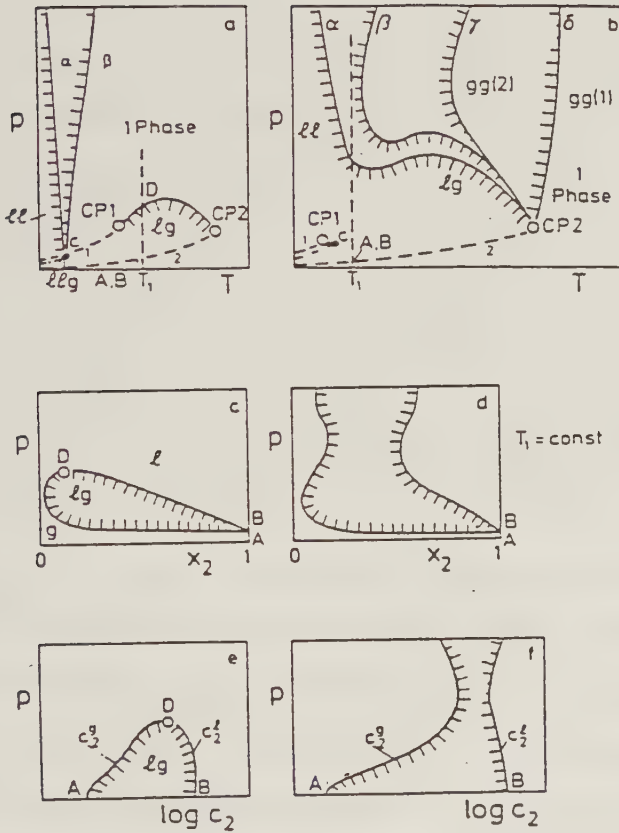


Abb. 1.2: Phasenverhalten in fluiden Zweistoffsystemen
(aus /27/ entnommen)

- a, b $p(T)$ -Projektionen
- c, d $p(x_2)$ -Isothermen
- e, f $p(\log c_2)$ -Isothermen

Hochdruckphasengleichgewichten sind die synthetische und die analytische Methode.

Die synthetische Methode

Eine Mischung bekannter Konzentration wird in einen Hochdruckautoklaven gefüllt und homogenisiert. Anschließend wird so lange der Druck bei konstanter Temperatur oder die Temperatur bei konstantem Druck variiert, bis Entmischung auftritt. Die Entstehung der neuen Phase wird dabei überwiegend direkt visuell beobachtet (Trübung oder Bildung eines Meniskus). Wiederholt man diese Vorgehensweise bei verschiedenen Drücken und Temperaturen, kann man schnell eine komplette Isoplethe vermessen. Die Methode ist besonders gut in der Nähe des kritischen Punktes und beim Auftreten von Barotropie.*

In größerer Entfernung vom kritischen Punkt wird diese Methode ungenau, da hier das Volumen der sich bildenden Phase zuerst klein ist. Man muß also weit in das Zweiphasengebiet eindringen, um die Entmischung sehen zu können. Dieses verfälscht das Ergebnis. Ein Vorteil dieser Methode ist ihre Schnelligkeit und ihr geringer apparativer Aufwand. So beträgt das Autoklaveninnenvolumen nur wenige Kubikzentimeter.

Die analytische Methode

Die zu untersuchende Mischung wird in einem Meßautoklaven vorgelegt und unter ständigem Rühren die Einstellung der

* Barotropie: Phasenumkehr infolge einer Dichteerhöhung der oberen Phase über die der unteren.

Gleichgewichtskonzentrationen im Zweiphasengebiet abgewartet. Die Konzentrationsbestimmung erfolgt dabei überwiegend - nach Probennahme - gaschromatographisch, kann jedoch auch - wie in der vorliegenden Arbeit - direkt spektroskopisch erfolgen. Die analytische Methode ist über einen größeren Bereich als die synthetische Methode einsatzfähig, versagt aber in unmittelbarer Nähe des kritischen Punktes, weil hier nur geringe Dichteunterschiede auftreten, die eine Phasentrennung erschweren. Gleiches trifft für den Fall barotroper Effekte zu. Sie ist apparativ aufwendiger, da u.a. größere Innenvolumina bei den Autoklaven benötigt werden, und langsamer als die synthetische Methode, da die Gleichgewichtseinstellung teilweise lange Wartezeiten erfordert. Mit ihrer Hilfe sind auch die Konnoden von Mehrkomponentensystemen zugänglich.

Auf einen Vorteil der spektroskopischen Bestimmung der Konzentration (Erstellen von $p(c)$ -Diagrammen) ist schon am Ende des Kapitels 1.1 eingegangen worden. Ein weiterer Vorteil ist, daß die Einstellung des stofflichen Gleichgewichts nicht durch eine Probennahme gestört wird. Besonders im Bereich des kritischen Punktes reagiert das Gleichgewicht sensibel auf kleinere Druck- oder Temperaturänderungen, wie sie bei einer Probennahme auftreten. Auf eine Einschränkung der photometrischen Bestimmungsweise soll an dieser Stelle hingewiesen werden. Sie ist nämlich an die Voraussetzung geknüpft, daß die Substanzen in dem eingesetzten Spektralbereich absorbieren und ihre Banden sich möglichst wenig über-

lagern.

Beschreibungen von Apparaturen, wie sie zur Untersuchung von Fluidphasengleichgewichten nach der obigen Methode verwendet werden, finden sich u.a. bei Schneider/11,28/ und Deiters und Schneider/29/.

2. Apparatur

Die im Rahmen dieser Arbeit eingesetzte Apparatur arbeitet nach der analytischen Methode, wobei die Bestimmung der Konzentration der koexistierenden Phasen photometrisch erfolgt. Während der Durchführung der vorliegenden Dissertation wurde dabei sowohl die Spektrometereinheit als auch der Rechner ausgetauscht, während der Autoklav und die übrige Peripherie, wie Hochdrucklinie, Temperaturregelung und Rührsystem, die in ihren wesentlichen Bestandteilen von Swaid/30-32/ aufgebaut wurden, unverändert übernommen werden konnten. Auf die im Rahmen des Umbaus vorgenommenen Detailänderungen im Versorgungsteil der Apparatur wird an geeigneter Stelle eingegangen. Hier soll erst einmal die gesamte Meßanordnung vorgestellt werden, wie sie sich im Augenblick darstellt.

2.1 Gesamtapparatur

Abbildung 2.1 gibt einen schematischen Überblick über die vollständige Meßanordnung. Bei einem Vergleich mit dem Meßaufbau nach Swaid/30-32/ und Nickel/1,33/ fällt auf, daß sich an der Konstruktion des Hochdruckkastes und der Anordnung der übrigen Bauteile zum Autoklaven nichts wesentliches geändert hat. Dagegen sind das Photospektrometer und der Rechner erneuert worden.

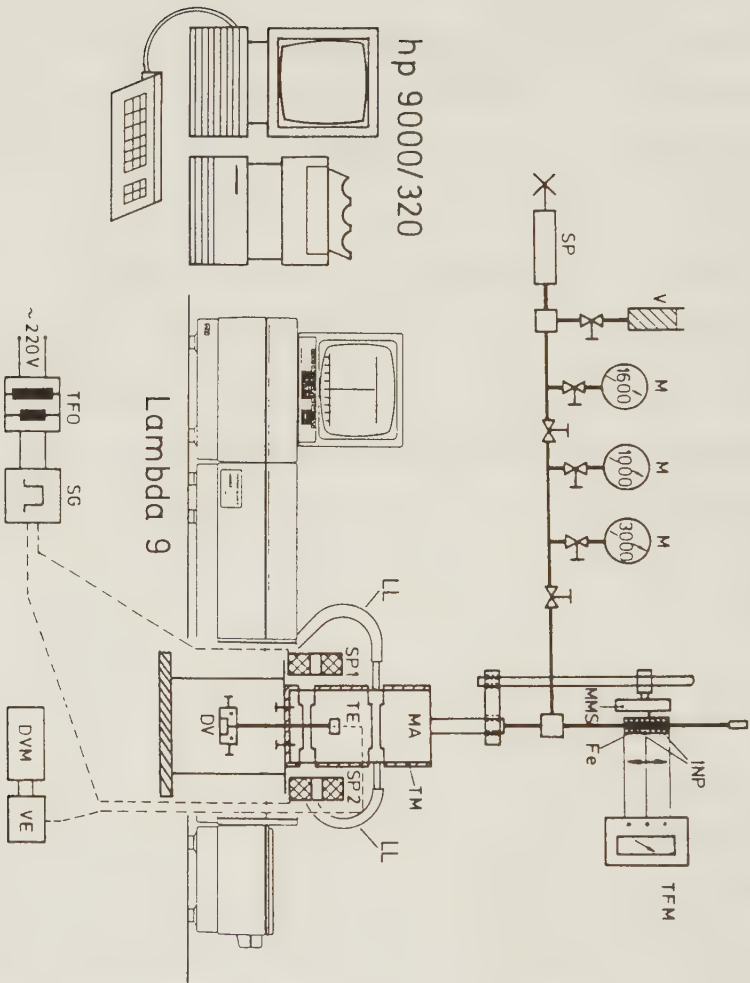


Abb. 2.1: Schematische Darstellung der Gesamtapparatur (Erläuterungen siehe nächste Seite)

Erläuterung zur Abbildung 2.1:

Druckerzeugung und Druckregelung

SP = Spindelpresse

V = Vorratsbehälter für Druckmedium (Silikonöl)

M = Manometer

Induktive Volumenbestimmung

Fe = Weicheisenkern

MMS = Mikrometerschraube

INP = Zweispulensystem

TFM = Trägerfrequenzmeßverstärker

Hochdruckzelle

MA = Meßautoklav

Rührsystem

TFO = Transformator

SG = Signalgeber

SP1, SP2 = Spulen

Temperaturregelung und Temperaturmessung

TM = Temperiermantel

TE = Thermoelement

VE = Vergleichsstelle für Thermoelement

DVM = Digitalvoltmeter

Aufnahme und Auswertung der Absorptionsspektren

LL = Lichtleiter

Lambda 9 = UV/VIS/NIR-Spektrometer

hp 9000/320 = Rechnereinheit

Auf die einzelnen Bestandteile der Gesamtapparatur soll im folgenden eingegangen werden.

2.2 Hochdruckzelle

Der Autoklav, wie ihn die Abbildung 2.2 wiedergibt, wurde von Swaid entwickelt und aufgebaut. Im Rahmen seiner Dissertation [31] hat er die Konstruktionsanforderungen und ihre Durchführung detailliert erläutert. Da der Autoklav im wesentlichen unverändert übernommen wurde, soll an dieser Stelle nur auf seine besonderen Merkmale eingegangen werden.

Der Autoklav ist aus Edelstahl der Sorte Nimonic 90 gefertigt, hat ein maximales Innenvolumen von ca. 45 cm^3 und ist für einen Temperaturbereich von 300-450 K und einen Maximaldruck von 200 MPa ausgelegt.

Geschlossen wird der Autoklav nach oben mit einem Bridgmanstempel [2], dieser wird durch einen Druckring [5] geführt und über eine Teflonpackung [6] zusätzlich gedichtet. Befestigt wird diese selbstdichtende Konstruktion an der Autoklavenwand [7] über einen Flansch [3] und acht Schrauben, welche maximal mit 4 mkp angezogen werden.

Am Boden und in halber Höhe weist der Autoklav jeweils zwei gegenüberliegende Bohrungen auf, welche die Fenster aufnehmen können. Das Fenstermaterial besteht aus synthetischem Saphir [19] ($\phi = 12 \text{ mm}$, $l = 9 \text{ mm}$). Die Abdichtung der Hochdruckfenster erfolgt nach dem Poulterprinzip/34/.

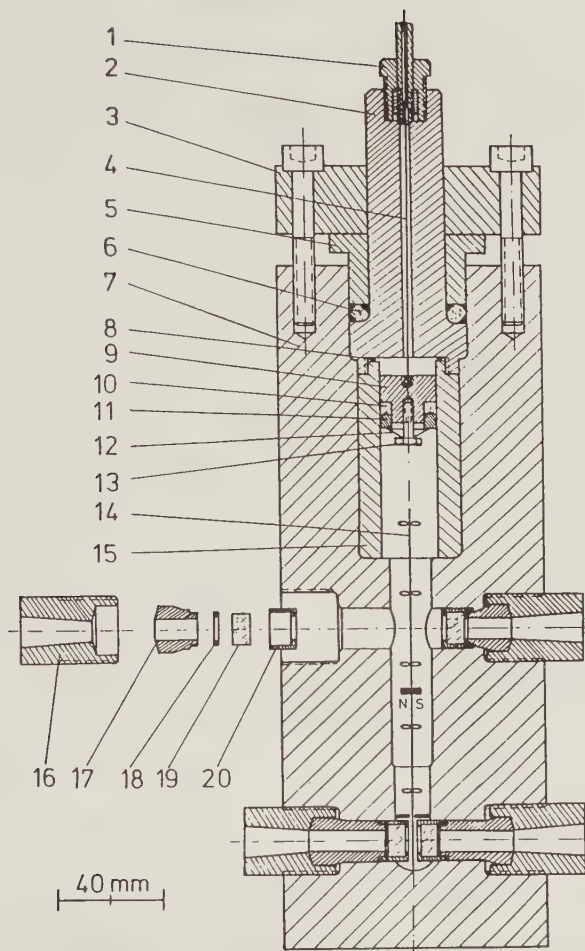


Abb. 2.2: Vertikaler Schnitt durch die Hochdruckmeßzelle
nach Swaid/31/
(Erläuterungen siehe nächste Seite)

Erläuterungen zur Abbildung 2.2:

- 1 = 1/4'' Hochdruckverschraubung
- 2 = Bridgmanstempel
- 3 = Flansch
- 4 = unmagnetischer Stahldraht
- 5 = Druckring
- 6 = Teflonpackung
- 7 = Autoklavenwand
- 8 = Metall- oder Teflonpackung
- 9 = Trennkolben
- 10 = Teflonpackung
- 11 = Druckring
- 12 = Tellerfeder
- 13 = Schraube
- 14 = Rührerstange
- 15 = Trennkolbenbehälter
- 16 = Fensterverschraubung
- 17 = konischer Stahleinsatz
- 18 = Teflonfolie
- 19 = Saphirfenster
- 20 = Stahlkappe

Dabei wird das Saphirrundfenster mit einer Kappe [20] gegen die konische Halterung [17] gepreßt und über die Flächen-
dichtung [18] aus Teflonfolie abgedichtet. Durch Verwendung
unterschiedlich langer Stahleinsätze [17] kann die optische
Weglänge optimiert werden. Sie beträgt bei dem unteren Fen-
sterpaar ≈ 5 mm und beim oberen ≈ 20 mm. Die Fenster-
ver-

Schraubung [16] wird unten auf 14 mkp und oben auf 12 mkp angezogen (ausreichend für Drücke bis 75 MPa).

Das Trennsystem, welches zwei wichtige Bedingungen zu erfüllen hat - nämlich eine wirksame Abdichtung vom verwendeten Silikonöl gegenüber den komprimierten Gasen zu gewährleisten bei einer möglichst kleinen Hysterese - weist folgende Konstruktion auf. Zwischen dem druckübertragenden Medium und dem eigentlichen Meßsystem befindet sich ein Trennkolben [9]. Der Trennkolbenkörper [15] ist mit dem Bridgmanstempel [2] verschraubt und mit Teflon [8] abgedichtet. Als Packungsmaterial [10] im Trennsystem wird ebenfalls Teflon verwendet. Ein Druckring [11] wird über eine Tellerfeder [12] und eine Schraube [13] so vorgespannt, daß auch bei niedrigen Drücken die Dichtigkeit des Trennsystems gewährleistet ist.

Zu dieser Dichtigkeit muß angemerkt werden, daß CO_2 unter den Versuchsbedingungen in geringen Mengen durch dieses Trennsystem durchdiffundiert und so die Kompressibilität des Silikonöls erhöht. Der Verlust an CO_2 ist jedoch noch unterhalb der später zu diskutierenden Fehlergenauigkeit der photometrischen Konzentrationsbestimmung, d.h. auch noch nach zwei Wochen ist im Zweiphasengebiet eine Konzentrationsbestimmung möglich, die nicht von älteren Messungen abweicht. Die Kompressibilität des Druckmediums kann durch Entlüften, während einer Meßpause zwischen zwei Füllungen, regeneriert werden. Da die Dichtigkeit gegenüber allen ande-

ren Gasen, die in diesem Autoklaven Verwendung fanden (Monochlortrifluormethan und Schwefelhexafluorid/1/) ausgezeichnet ist, besteht auch keine Veranlassung, vom bewährten Teflon auf das sehr viel teurere Kalrez umzusteigen, welches nach Aussagen von Weidner/35/ als einziges Dichtmedium resistent gegenüber einer CO_2 -Atmosphäre ist, zumal die andere Aufgabe, die möglichst kleine Hysterese, vom verwendeten Trennsystem mit 0,15-0,20 MPa sehr gut erfüllt wird.

2.3 Temperierung und Temperaturregelung

Der Autoklav ist von einem Heizmantel aus Kupfer umgeben. Temperiert wird er über acht Heizpatronen mit einer Heizleistung von je 250 W. Die Regelung des Heizstroms übernimmt ein Pt-100-Meßfühler, welcher mit einem Steuerteil R25 und Leistungsteil R3 der Firma Lauda gekoppelt ist und in einer Kupferröhre nahe an der Autoklavenwand montiert ist. Außen auf den Heizmantel ist eine Kühlschlange aus Kupfer aufgelötet.

Zur Verhinderung eines axialen Temperaturgradienten befinden sich in der Aluminiumplatte, auf der der Autoklav verschraubt ist, 2 Heizpatronen mit einer Leistung von je 200 W. Darüber hinaus sind die Schrauben gegen ihre Umgebung mit Vulkanfiber isoliert. Ferner können sämtliche Zuleitungen zum Autoklaven über aufgeklebte Heizwiderstände temperiert werden. Nach außen ist der Autoklav mit einer Keramikmatte isoliert, so daß einzig die Aussparungen für die Fenster

eine unkontrollierte Wärmeabgabe erlauben.

Die Temperaturmessung erfolgt über ein Chromel-Alumel-Stahl-mantelthermoelement (ϕ 0,5 mm), welches in einer 1/4"-Verschraubung hart verlötet ist und sich direkt im Probenraum befindet. Seine Vergleichsstelle steckt in einem mit Eiswasser gefüllten Dewar, und die Thermospannung wird an einem Digitalvoltmultimeter (DMM 177) der Firma Keithley abgelesen. Die Meßpause während des Umbaus wurde dazu genutzt, sämtliche Zuleitungen zu den Heizpatronen neu zu isolieren und elektrisch zu sichern. Darüber hinaus wurde eine Sicherung eingebaut, die oberhalb von 403 K den Heizstrom unterbricht. Diese Temperatur entspricht in etwa der maximalen Dauertemperaturbeständigkeit der Lichtleiter.

All diese Maßnahmen zusammengekommen führen dazu, daß der maximale Temperaturunterschied zwischen oberem und unterem Rand kleiner als $\pm 0,2$ K ist bei einer Temperaturkonstanz von $\pm 0,05$ K.

2.4 Druckerzeugung und -messung

Das druckübertragende Medium ist Silikonöl AS 50 der Firma Wacker. Die Vorzüge dieses Silikonöls gegenüber anderen desselben Lieferanten werden bei Kopner/36/ ausführlich diskutiert. Das Öl wird aus einer Glasbürette vorgelegt und mit einer Spindelpresse der Firma HIP auf den gewünschten Druck komprimiert. Zur Druckablesung stehen zwei Präzisions-

manometer der Firma Heise zur Verfügung, für den unteren Druckbereich bis 100 MPa bzw. den Hochdruckbereich bis 300 MPa. Eine Druckkalibrierung auf einer Druckwaage ergab für den Bereich bis 100 MPa eine Abweichung kleiner als 0,05 MPa.

Da ein einziger Kolbenhub der Spindelpresse für den kompletten Druckbereich, den man durch Reduzieren des Innenvolumens des Autoklaven erreichen kann, meistens nicht ausreicht, kann der Hochdruckteil von der Spindelpresse abgesperrt, der Rest des Drucksystems entspannt und neues Silikonöl aus der Burette vorgelegt werden. Ein erneuter Druckaufbau im entspannten Teil der Druckversorgung wird über das erste Manometer im Druckzweig kontrolliert.

2.5 Rührsystem

Die Substanzen können im Autoklaven induktiv gerührt werden. Dazu befindet sich im Meßraum eine Rührerstange mit Flügeln und einem versilberten Samarium-Cobalt-Permanentmagneten (SmCo_5). Außen am Autoklaven sind zwei Spulen aus 1 mm Kupferdraht in einem Winkel von 120° angeordnet, welche über ein aufgegebenes Rechtecksignal ein wechselseitiges Magnetfeld erzeugen können. Die Frequenz des Magnetfeldes kann über ein Potentiometer optimiert werden. Nach der Einstellung des stofflichen Gleichgewichts bzw. während der Aufnahme eines Spektrums wird eine Gleichspannung angelegt, die verhindert, daß der Rührer im Strahlengang zu sehen ist.

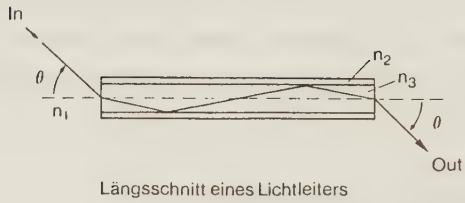
Während der Umbauphase wurde der von Konrad/37/ konstruierte Signalgeber gegen einen vergleichbaren, elektrisch sichereren ausgetauscht. Zu Beginn der Doktorarbeit wurde ferner die Rührerstangenhalterung im Autoklaven optimiert, so daß der Rührer nun schon seit über 2 1/2 Jahren fehlerfrei arbeitet. Swaid und Nickel hatten noch häufig den Autoklaven öffnen und die Justierung des Rührers überholen müssen.

2.6 Aufzeichnen der Absorptionsspektren

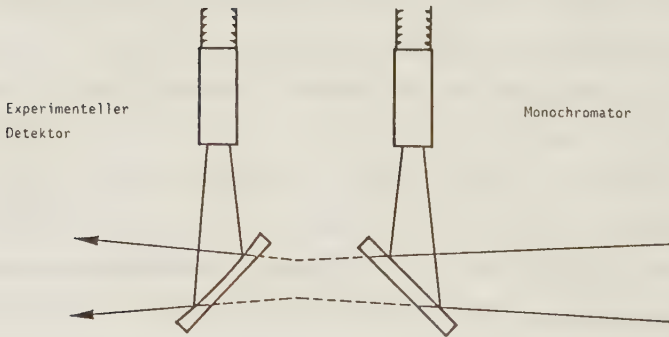
Im Rahmen dieser Dissertation wurde das Cary 17H der Firma Varian gegen ein modernes Gittergerät Lambda 9 der Firma Perkin-Elmer ausgetauscht. Ferner wurde eine neue Rechnerkopplung vorgenommen. Im Gegensatz zum Cary 17H, welches vom Konstruktionsprinzip - Lichtquelle, Probenraum, Monochromator, Detektor - eine beliebige Gestaltung des Probenraums erlaubte, ist diese Möglichkeit beim Lambda 9 nicht mehr gegeben, da der Lichtstrahl zuerst den Monochromator passiert, bevor er durch den Probenraum tritt. Während also beim Cary 17H der Autoklav auf einem xy-Tisch direkt im Meßraum platziert werden konnte, mußten beim Lambda 9 neue Wege gegangen werden.

2.6.1 Lichtleiterkopplung

Auf Anregung unseres Lehrstuhls wurde von der Firma Perkin-Elmer für die Lambda-Serie eine Lichtleiterkopplung konstruiert, wie sie die Abbildung 2.3 schematisch wiedergibt.



1



2

Abb. 2.3: 1 Theorie der Lichtleiter

2 Strahlengang im Probenraum des Spektrometers
(aus /39/ entnommen)

Dabei wird der Lichtstrahl von einem planaren Spiegel auf ein rechteckiges Fenster (9x3 mm) des Lichtleiters (Gesamt-

länge ≈ 500 mm) abgebildet, durchläuft einen Querschnittswandler und tritt am Ende durch ein kreisrundes Lichtleiterbündel mit einem Außendurchmesser von 8 mm. Zur Rückführung hinter der Probe wird der Lichtstrahl über einen identisch aufgebauten Lichtleiter in den Probenraum zurückgeführt und dort von einem sphärischen Spiegel mit einem Krümmungsradius von 108 mm auf den PbS-Detektor fokussiert.

Da bei der Verwendung von Lichtleitern viel Licht an dem nicht lichtleitenden Material der einzelnen Monofasern verloren geht, muß zur Erzielung einer einwandfreien Grundlinie der Referenzstrahl auf 10% Durchlässigkeit abgeschwächt werden. Die Firma Perkin-Elmer baute uns den Prototyp der Lichtleiterhalterung aus ihrem Überlinger Labor ein, was eine optimale Fokussierung sehr aufwendig gestaltete (ca. 1 Tag). Inzwischen werden bessere Halterungen vertrieben /38/.

Das Prinzip der Lichtleitung in einer optischen Faser ist in Abb. 2.3.1 wiedergegeben. Eine Lichtleiterfaser besteht aus einem hochbrechenden Faserkern und einem niedrigbrechenden Fasermantel. Ihr Durchmesser schwankt üblicherweise zwischen 70 und 100 μm . Das Material des Faserkerns ist bestimmend für die Transmissionscharakteristik.

Die wichtigste Kenngröße ist die sogenannte numerische Apertur (NA)/39/:

$$NA = n_1 \cdot \sin \theta = \sqrt{n_3^2 - n_2^2}$$

n_1 : Brechzahl des umgebenden Mediums

n_2 : Brechzahl des Mantels

n_3 : Brechzahl des Kerns

θ : Einfallswinkel zur optischen Achse

Dieser Einfallswinkel (in der Regel $\approx 30^\circ$) ist der Winkel, unter dem ein Lichtstrahl noch auf die Stirnfläche des Faserkerns auftreffen darf, um im Inneren der Faser unter den Bedingungen der Totalreflexion fortgeleitet zu werden. Lichtleitung nach dem Prinzip der Totalreflexion geschieht praktisch verlustfrei. Dieses wird deutlich, wenn man sich vor Augen führt, daß pro Meter Glasfaser ca. 1000 Reflexionen erforderlich sind.

Eine gute Einführung in die Theorie und Praxis der Lichtleiter geben Böhme, Horn und Meisner/39/ sowie die Firmenschriften von Volpi/40/ und Schott/41/. In den beiden zuletzt genannten Schriften wird übrigens auch die Möglichkeit diskutiert, Lichtfasern glasbläserisch zu verschmelzen und so eine Temperaturbeständigkeit, bei gesteigerter Transmission, von ca. 620 K zu erreichen. Die im Rahmen dieser Arbeit eingesetzten Lichtfasern sind dagegen konventionell verklebt und bis ungefähr 403 K dauer temperaturbeständig. Der wachsenden Bedeutung der Glasfasern in verschiedenen Anwendungsbereichen, besonders bei dem Aufbau und Ausbau neuer Daten- und Kommunikationssysteme, wird darüber hinaus seit Januar 1986 durch eine spezielle Zeitschrift "Fiber

optics - Product News" Rechnung getragen.

2.6.2 Neues Spektrometer und Rechner

Wie schon erwähnt, wurde im Rahmen der vorliegenden Arbeit das UV/VIS/NIR-Spektrophotometer Cary 17H der Firma Varian durch ein entsprechendes Gerät, Lambda 9, der Firma Perkin-Elmer ersetzt. Die Unterschiede bzw. Gemeinsamkeiten beider Geräte treten bei einem Vergleich ihrer technischen Daten auf.

Tabelle 2.1: Spezifikation der Spektrometer

	Cary 17H	Lambda 9
Wellenlängenbereich	186-2650 nm	185-3200 nm
Wellenlängengenauigkeit	$\pm 0,4$ nm	$\pm 0,2$ nm (UV/VIS) $\pm 0,8$ nm (NIR)
Wellenlängenreproduzierbarkeit	$< 0,05$ nm (UV/VIS) $< 0,25$ nm (NIR)	$\pm 0,05$ nm (UV/VIS) $\pm 0,2$ nm (NIR)
Auflösung	$0,15$ nm (UV/VIS) $0,4$ nm (NIR)	$0,1$ nm Statusanzeige am Bildschirm
Streulicht	$< 0,001\%$ $0,01/$ am Bereichslimit	$< 0,0001\%$ (220, 340, 370 nm) $0,002\%$ (1690 nm)
Photometr. Genauigkeit	$\pm 0,002$ A (0-1 A)	$\pm 0,003$ A (1 A)
Photometr. Reproduzierbarkeit	$\pm 0,002$ A (0-1 A)	$\pm 0,001$ A (1 A)
Absorbanzbereich	0-1, 1-2 mit automatischer Umschaltung	-5 - +5 Statusanzeige am Bildschirm

Wie der obigen Tabelle zu entnehmen, ist der Fortschritt im optischen Teil des Spektrometers nicht so gravierend, im Gegenteil, teilweise sieht es so aus, als wären Rückschritte gemacht worden. Hierbei muß man allerdings bedenken, daß im Handbuch zum Lambda 9/42/, im Gegensatz zum Handbuch des Cary 17H/43/, detaillierte Angaben über die Erstellung der technischen Daten gemacht werden, während man bei der Spezifikation des Cary 17H darauf verzichtet hat. Die Angaben müssen also mit Vorsicht verglichen werden.

Übrig bleibt, daß das Lambda 9 erheblich bedienungsfreundlicher ist. Besonders die Möglichkeit, noch Absorbanzen bis zu einem Wert von +5 elektronisch aufzuarbeiten, stellt gegenüber dem Cary 17H einen deutlichen Fortschritt dar. Ohne den Ausführungen zu den einzelnen Meßsystemen vorzugreifen, sei an dieser Stelle darauf hingewiesen, daß die Absorbanzen der "freien OH-Banden" teilweise bis auf +3 anstiegen. Solche Signalstärken wären mit dem alten Cary 17H nicht mehr zu verarbeiten gewesen.

Einen weiteren Fortschritt stellt die eingebaute RS 232 C Schnittstelle im Lambda 9 dar, die eine direkte Rechnerkoppelung ermöglicht. Beim Cary 17H mußten die Signale zuerst von zwischengeschalteten Digitalmultimetern digitalisiert werden, bevor sie von einem Rechner (hp 85) aufgezeichnet werden konnten. Zu der eingebauten Schnittstelle RS 232 C muß allerdings angemerkt werden, daß sie nicht zu den schnellsten gehört (max. 4800 baud Übertragungsrate) und

ferner vom Hersteller ein benutzerunfreundlicher Fehlercode übertragen wird. Obwohl 4 Digits für eine Fehlermeldung vorgesehen sind, werden nur einige Fehlerbeschreibungen angezeigt. Diese Fehlermeldungen sind so allgemein gehalten, wie "Internal Instrument Error", daß sie sich in der Programmierphase als nicht besonders hilfreich erwiesen. Diese unzureichende Auswahl des Herstellers bei der Erstellung der Errorcodes, war bei der Rechneradaption eines der größten Hindernisse, so daß die Spektrometersteuerung über den Rechner und die zusätzliche Programmierung von Aufarbeitungs- und Auswerteprogrammen der aufgezeichneten Spektren zu einer zeitlichen Verzögerung von einem halben Jahr führten.

Allerdings muß festgestellt werden, daß jetzt sowohl die Aufzeichnung eines Spektrums, wegen einer höheren Aufnahmegeschwindigkeit (120 statt 30 nm/min), der insgesamt doch höheren Übertragungsrate über die Schnittstelle und Aufzeichnungsgeschwindigkeit des Rechners (Einschreiben auf eine 20 Mbyte Festplatte statt Kassette), als auch die Aufarbeitung gegenüber dem alten Verfahren erheblich beschleunigt werden konnten. So können, wegen der größeren Rechnerkapazität, nicht nur unter Umständen komplette Bereichsspektren von 1300-2400 nm (entspricht 2200 Punkten) aufgezeichnet werden (vorher max. 300 Punkte), sondern auch die weitere Auswertung kann vor Ort vorgenommen werden, während vorher mit den hp 85 auf Kassetten aufgezeichnet wurde und der größte Teil der Weiterverarbeitung offline an einem anderen Rechner (hp 9845) erfolgte.

Eine weitere Steigerung der Meßgeschwindigkeit bei der Erstellung von Phasendiagrammen ergibt sich dadurch, daß auf eine wiederholte Aufzeichnung der Grundlinie verzichtet werden kann. Swaid/31/ diskutiert ausführlich, welche Anforderungen an die verwendeten Saphire gestellt werden müssen. Trotzdem ergab sich, daß im untersuchten Spektralbereich die Grundlinie des Cary 17H eine Drift aufwies, die auf die nicht reproduzierbare Einstellung der Saphire zueinander beim Verschließen der Fensterpaare zurückzuführen ist. Damit war es notwendig, vor jeder Messung eine Grundlinie am unteren Fenster zu vermessen, bzw. nach jeder Messung eine am oberen Fensterpaar. Hierzu mußte der Autoklav vor jeder Füllung über mehrere Tage gründlich gereinigt werden. Seitdem jetzt mit dem Lambda 9 gearbeitet wird, tritt keine Drift der Grundlinie mehr auf, die das Gerät nicht kompensieren könnte. Einzig die Charakteristik der Lichtleiter muß einmal vermessen und abgespeichert werden. Diese "Grundlinie" kann dann von dem jeweiligen Rohspektrum abgezogen werden. Eine aufwendige Reinigung des Autoklaven wird also nur noch notwendig, falls eine Kalibrierung im Homogenen wiederholt oder die Meßsubstanzen gewechselt werden müssen.

3. Meßverfahren

Im Rahmen dieser Arbeit werden Fluidphasengleichgewichte nahinfrarotspektroskopisch untersucht. Im Ultravioletten werden analoge Messungen von der Gruppe um E.U. Franck in Karlsruhe durchgeführt. Zu erwähnen sind hier die Arbeiten von Rößling und Ebeling/44-46/. Buback und Mitarbeiter/47-50/ haben nach den Untersuchungen an fluiden Reinstoffen im Nahinfraroten inzwischen die spektroskopische Analyse der Kinetik von Polymerisationsreaktionen/51/ vorangetrieben. Diesen Arbeitsgruppen ist gemeinsam, daß sie mit einem Cary 17 gearbeitet haben bzw. arbeiten. Wie schon erwähnt, wird jetzt am hiesigen Lehrstuhl ein anderes Gittergerät betrieben, während Buback seit 1983 ein Fourier-Transform-Infrarot-Spektrometer einsetzt. Bei kinetischen Untersuchungen an schnellen chemischen Reaktionen ist man auch auf die Fourier-Transform-Technik angewiesen, da hier die Aufnahmegeschwindigkeit prinzipbedingt sehr hoch ist.

Reviewartikel über den Einsatz der Hochdruckschwingungsspektroskopie liegen u.a. von Buback/52/ und Sherman/53, 54/ vor. Der Schwerpunkt bei Buback liegt auf fluiden Stoffen, während Sherman überwiegend Feststoffe und Flüssigkeiten diskutiert, allerdings auch Untersuchungen mit der Diamant-Hochdruckzangen-Technik nicht ausklammert.

3.1 Nahinfrarotspektroskopie

Die Nahinfrarotspektroskopie, die sich vom Spektralbereich

her an den sichtbaren Ausschnitt der Wellenlängenskala anschließt und bis ca. 2500 nm hinaufreicht*, bietet sich für Hochdruckuntersuchungen an, da sie eine Reihe von Vorteilen besitzt:

- Die auftretenden Absorbanzen sind klein, was es ermöglicht, größere optische Weglängen als im Infraroten zu wählen.
- Die Bandenkonturen sind weniger aufgespalten, was ihre Auswertbarkeit erleichtert.

Zum ersten Punkt sei auf die in Kapitel 2.2 genannten optischen Weglängen von 5 bzw. 20 mm bei dem verwendeten Autoklaven hingewiesen. Bei einem Einsatz der Infrarottechnik wären diese Weglängen, wegen der erheblich höheren Absorbanz, nicht zu realisieren gewesen. Man hätte auf sehr kleine Weglängen zurückgreifen müssen, die zudem noch merklich unter Druck variieren. Eine Abhängigkeit vom Druck kann bei den Weglängen im eingesetzten Autoklaven dagegen nicht festgestellt werden. Auf den zweiten Punkt wird später in diesem Kapitel noch ausführlich eingegangen.

Ihre Blüte erlebte die Nahinfrarotspektroskopie in den fünfziger und sechziger Jahren, in denen auch die meisten, noch heute lesenswerten Übersichtsartikel erschienen sind. Erwähnen muß man hier Kaye/55, 56/, Wheeler/57/, Goddu/58/, Goddu und Delker/59/ und Whetsel/60/.

* Nahinfrarot definiert im Oktober 1985 von der "ASTM working group" als Bereich von 780-2526 nm.

In jüngster Zeit erlebt die Nahinfrarotspektroskopie eine Renaissance. Es fing damit an, daß wieder nach langer Zeit ein ausgesprochen umfangreicher Reviewartikel mit zahlreichen Anwendungsbeispielen und einer großen Anzahl von Literaturzitaten erschien/61/, setzte sich fort mit einem Artikel, der den hübschen Titel hat "Near Infrared Spectroscopy: Time for a Giant to wake up!"/62/ und fand ihren vorläufigen Abschluß in der Gründung eines Arbeitskreises auf dem Gebiet der Nahinfrarotspektroskopie im Jahre 1987. Dieser Arbeitskreis umfaßt inzwischen mehr als 100 Mitglieder und tagte erstmals vom 19.-20.09.87, unter großer Anteilnahme der Industrie, in Dortmund. In Zukunft will man sich regelmäßig einmal im Jahr treffen, um den Erfahrungsaustausch auf dem Gebiet der NIR-Spektroskopie zu intensivieren/63/.

Anwendung findet die NIR-Spektroskopie überwiegend auf dem Agrarsektor, in der pharmazeutischen Industrie/64/ und der Produktionsüberwachung, aber auch in der Astrophysik/65/ wie in der Lebensmittelanalyse. Hier ist vor kurzem ein Artikel von Spera/66/ erschienen, wo der Alkoholgehalt von 173 Weinsorten mit gutem Ergebnis nach der Reflexionsmethode bestimmt wurde.

3.1.1 Absorptionsbanden im Nahinfraroten

Mit Hilfe der Nahinfrarotspektroskopie lassen sich die Ober- und Kombinationsschwingungen verschiedener charakteristischer Gruppen wie C-H, N-H und O-H beobachten. Eine voll-

ständige Übersicht sämtlicher Absorptionsbanden, einschließlich Nennung ihrer Spektralbereiche, findet sich bei Goddu und Delker/59/.

Der im Rahmen dieser Arbeit verwendete Spektralbereich erstreckt sich von 1300-2400 nm. Innerhalb dieses Wellenlängenbereichs lassen sich die Kombinationsschwingungen (2200-2400 nm) und der 1. Oberton der C-H-Streckschwingung (1650-1800 nm) sowie der 1. Oberton der O-H-Streckschwingung ($\approx$ 1410 nm) aufzeichnen und auswerten.

Abbildung 3.1 zeigt ein typisches Gesamtspektrum eines der untersuchten Alkohole (3-Hexanol) in Kohlendioxid.

Neben dem Originalspektrum ist die Grundlinie und das korrigierte Spektrum dargestellt. Wie in Kapitel 2.6.2 ausgeführt, entspricht hierbei die Grundlinie der Lichtleitercharakteristik. Man kann, neben den oben aufgeführten Absorptionsbanden, auch das bandenreiche Spektrum des Kohlendioxids erkennen.

Masayuki und Takashi/67/ bzw. Buback, Schweer und Tups/49, 50, 68/ diskutieren die einzelnen Banden. Obwohl inzwischen mit dem neuen Spektrometer auch die CO₂-Bande im Bereich von 1920-2090 nm zugänglich ist (für das Cary 17H war diese Absorbanz stets zu groß), wird auf eine quantitative Auswertung der CO₂-Banden zur Konzentrationsbestimmung aus den bei Nickel/1/ aufgeführten Gründen weiterhin verzichtet. Statt dessen wird die Konzentration über p-V-T-Daten mit Hilfe der

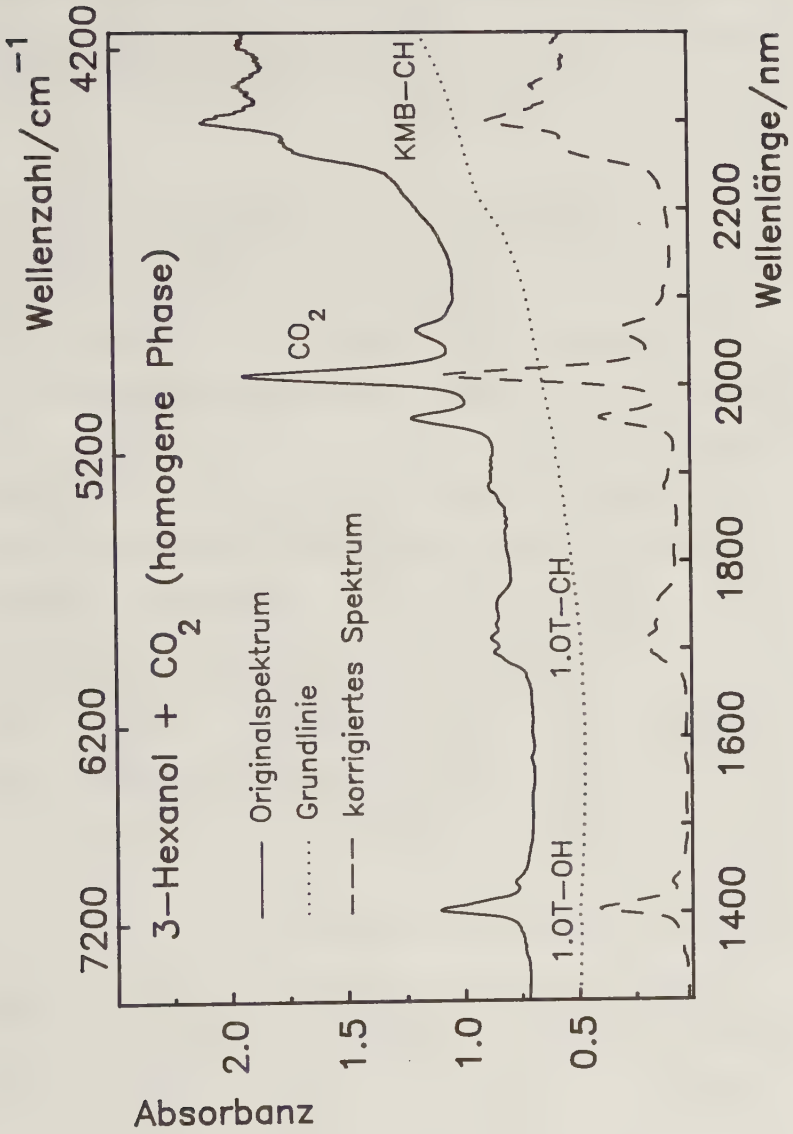


Abb. 3.1: Gesamtspektrum 3-Hexanol in CO₂

IUPAC-Zustandsgleichung/69/ berechnet. Im verwendeten Wellenlängenbereich absorbiert CO_2 noch bei 1410-1470 nm und 1510-1670 nm. Die Absorbanz bei 2630-2940 nm wird nicht mehr aufgezeichnet.

Abbildung 3.2 zeigt den gleichen Alkohol in Frigen. Hier sieht man, daß im gesamten Spektralbereich das Monochlortrifluormethan keine auswertbare Bande liefert. Zur Konzentrationsbestimmung des CClF_3 muß auf jeden Fall auf eine Zustandsgleichung, die Benedict-Webb-Rubin-Gleichung/70/, zurückgegriffen werden.

An dieser Stelle sei darauf hingewiesen, daß bei sämtlichen Diagrammen von Spektren in dieser Arbeit die Abszisse sowohl in Wellenlängen als auch in Wellenzahleinheiten angegeben ist. Dieses wurde mit Absicht gemacht, da die NIR-Spektroskopie einmal von seiten des UV-Bereich zugänglich ist, wie bei unserem Photometer (übliche Angabe in nm) als auch von der IR-Seite aus, wie z.B. bei dem Fourier-Transform-Gerät von Buback (übliche Skalierung in cm^{-1}).

3.2 Auswertung der Absorptionsbanden

Für die mit dem Lambda 9 aufgezeichneten Absorptionsbanden wird das Lambert-Beer'sche Gesetz in seiner folgenden Form angewandt:

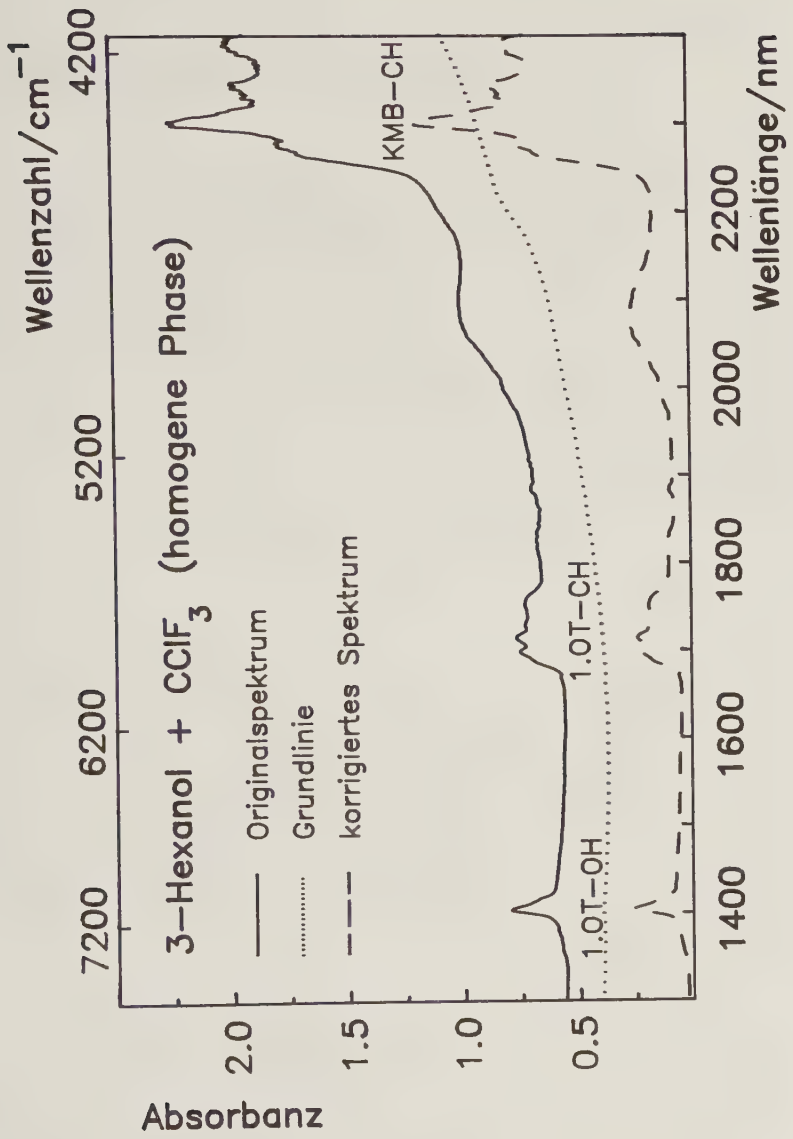


Abb. 3.2: Gesamtspektrum 3-Hexanol in CClF_3

$$\frac{B^\lambda}{M} = \frac{1}{c \cdot D} \int_{\lambda_2}^{\lambda_1} \lg \frac{I_0}{I} d\lambda \quad (3.1)$$

B : integraler molarer Absorptionskoeffizient/cm³ mol⁻¹

M: Molmasse/g mol⁻¹

D: optische Weglänge/cm

c: Konzentration der absorbierenden Komponente/g cm⁻³

$\lambda_1 \lambda_2$: Anfangs- und Endwellenlänge der Absorptionsbande

$\lg \frac{I_0}{I}$: Absorbanz bei der jeweiligen Wellenlänge

Die integrierte Absorbanz ist definiert als:

$$A = \int_{\lambda_2}^{\lambda_1} \lg \frac{I_0}{I} d\lambda \quad (3.2)$$

Damit folgt aus Gleichung (3.1) und (3.2):

$$c = \frac{A}{(B^\lambda/M) D} \quad (3.3)$$

Die Verwendung des integralen molaren Absorptionskoeffizienten zur Konzentrationsbestimmung hat sich als sinnvoll erwiesen, da er über einen größeren Bereich temperatur- und druckunabhängig ist als der molare Absorptionskoeffizient B/71, 72, 47, 32/. Zu seiner Bestimmung muß man die optische Weglänge, das Autoklaveninnenvolumen und die integrierte Absorbanz kennen.

3.2.1 Bestimmung der optischen Weglänge

Die optische Weglänge kann durch Kalibrieren mit einer geeigneten Lösung, z.B. Decan/CCl₄, in Küvetten unterschiedlicher, bekannter Schichtdicke (0,501; 1,000; 2,000 cm) ermit-

telt werden. Die Absorbanz der verwendeten Lösung sollte dabei zwischen 0,2-1 liegen, um die größte Meßgenauigkeit zu gewährleisten.

Wegen der in Kapitel 2.6.1 erwähnten Schwierigkeit beim Justieren der Lichtleiter, wurde die letzte Überprüfung der optischen Weglänge noch zusammen mit Nickel am Cary 17H durchgeführt. Da jedoch am Autoklav nichts konstruktiv verändert wurde, was einen Einfluß auf die optische Weglänge haben könnte, und darüber hinaus ein System von Nickel (Hexan + CO₂) mit sehr guter Reproduzierbarkeit nachgemessen wurde, wurde davon ausgegangen, daß die optische Weglänge noch immer 0,480 bzw. 1,958 cm beträgt.

3.2.2 Autoklaveninnenvolumen

Die Messung des Autoklaveninnenvolumens erfolgt induktiv, wie in Abbildung 2.1 (Kapitel 2.1) schematisch angedeutet. Dazu ist der Trennkolben nach oben mit einem nichtmagnetischen Stab versehen ([4] in Abbildung 2.2), der durch den Bridgmanstempel und die anschließende Hochdruckkapillare hindurchreicht. Am oberen Ende des Stabes befindet sich ein Weicheisenkern, dessen Position in der Kapillare über eine Wheatstone-Brücke gemessen werden kann. Dazu ist die Hochdruckkapillare im Bereich des Weicheisenkerns [Fe] mit einem temperierten Zweispulensystem [INP] umgeben, welches seinerseits mit einem 5 kHz-Trägerfrequenzmeßverstärker verbunden ist. Die Spule kann dabei über eine Mikrometerschraube [MMS]

so verschoben werden, daß die Brücke abgeglichen ist.

Geeicht wird das Autoklaveninnenvolumen mit Kohlendioxid. Die p-V-T-Daten lassen sich mit Hilfe der IUPAC-Gleichung/69/ sehr genau berechnen. Als Korrelationsfunktion, die jeder Mikrometerschraubenposition ein Innenvolumen zuordnet, wird ein Polynom zweiter Ordnung verwendet./31/

$$V/\text{cm}^3 = v_0 + v_1(R/\text{mm}) + v_2 (R/\text{mm})^2 \quad (3.4)$$

V: Autoklaveninnenvolumen

v_i : anpaßbare Parameter

R: Position der Mikrometerschraube

Die Volumenkalibrierung wurde regelmäßig durchgeführt, ihre Reproduzierbarkeit lag bei $\pm 0,5\%$.

3.2.3 Integrierte Absorbanz

Nach dem Abzug der "Grundlinie" (Charakteristik der Lichtleiter) und dem Durchlaufen eines Savitzki/Golay-Filters/73/, werden von den geglätteten Spektren die integrierten Absorbanzen bestimmt. Die Vorgehensweise hängt dabei davon ab, ob es sich um die Kombinationsbande bzw. den 1. Oberton der CH-Schwingung handelt oder um den 1. Oberton der OH-Streckschwingung.

Zuerst zu den CH-Banden.

Wegen der diskontinuierlichen Aufnahmetechnik (alle 0,5 nm wird ein Punkt aufgezeichnet) wird der Beginn des Integra-

tionsbereichs über eine Parabelanpassung im ersten Maximum der jeweiligen Bande bei höherer Wellenlänge festgelegt und von dort bis zum Ende der Absorptionsbande bei niedriger Wellenlänge integriert. Abbruchkriterium hier ist die Krümmung der Grundlinienabweichung.

Die Bestimmung der integrierten Absorbanz im Bereich des 1. Obertons der freien OH-Streckschwingung ist sehr kompliziert und soll in einem eigenen Unterkapitel ausführlich erläutert werden.

3.2.3.1 Erster Oberton der OH-Streckschwingung

Eine Auswertung der Monomerenbande gestaltet sich aus verschiedenen Gründen schwierig:

- die Banden können aufspalten,
- sie zeigen Überlagerungen mit der Gerüstschwingung der Kohlenstoffatome.

Die Abbildungen 3.3 und 3.4 verdeutlichen diesen Umstand für die Hexanol-Isomeren.*

Abbildung 3.3 zeigt die Situation in der Gasphase, Abbildung 3.4 die in der flüssigen Phase. Deutlich sieht man, daß der Gerüstschwingungsanteil, abhängig von der Gesamtkonzentra-

* An dieser Stelle sei darauf verwiesen, daß sämtliche Spektrenbeispiele sowie Phasendiagramme und sonstige Eigenschaften der 1-Hexanol-Systeme von Nickel/1/ stammen.

tion, von der Gasphase zur flüssigen Phase zunimmt, zu erkennen an der Schulter bei niedriger Wellenlänge. Ferner ist eine Aufspaltung des Monomerenpeaks auszumachen. 1-Hexanol zeigt diese Aufspaltung im Maximumbereich, der Peak erscheint relativ breit, während 3-Hexanol in der Gasphase eine Schulter bei höherer Wellenlänge aufweist. Das noch höher verzweigte 3-Methyl-3-pentanol spaltet dagegen nicht mehr auf.

Aufgrund der Zunahme der Gesamtkonzentration bei gleichzeitiger Abnahme des relativen Monomerenanteils, wachsen die Peaks in der flüssigen Phase sowohl bei 1-Hexanol wie auch bei 3-Hexanol weiter zusammen, lassen sich aber immer noch an der Unsymmetrie des Gesamtpeaks erkennen.

Da der 1. Oberton der freien OH-Bande keine konzentrationsabhängige Shift aufweist und auch seine Feinstruktur behält, wird davon ausgegangen, daß man diese Bande den monomeren Alkoholen zuordnen kann, wie es auch Oref/102/ mit der gleichen Begründung macht, und nicht der freien OH-Gruppe eines Assoziats, wie es ebenfalls in der Literatur/113/ diskutiert wird. Eine freie OH-Gruppe eines Assoziats müßte nämlich eine nachweisbare Shift aufweisen, da die Alkohole mit steigender Konzentration bevorzugt Oligomere bilden und sich so das chemische Umfeld der OH-Gruppe ausgehend von kurzkettigen Assoziaten ändert. Darüber hinaus dürfte sich die Aufspaltung der Bande aufheben.

Diese Aufspaltung des Monomerenpeaks ist auf eine Rotations-

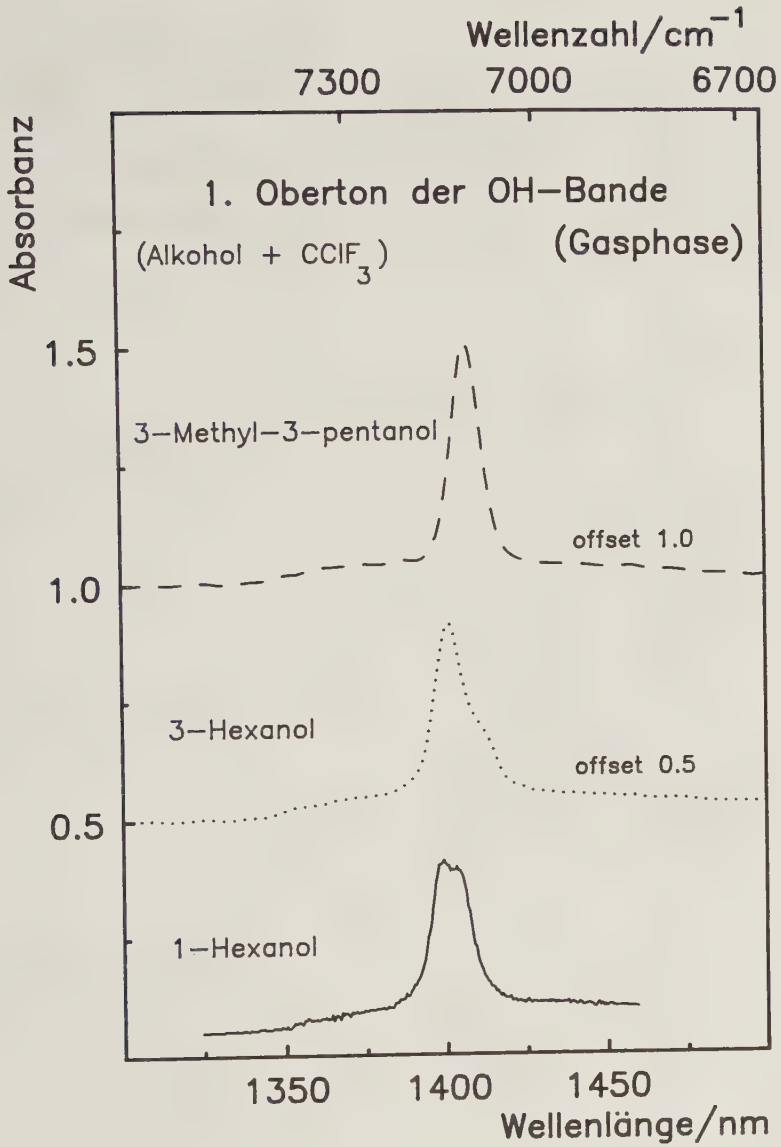


Abb. 3.3: Hexanol-Isomere in CClF₃ (Gasphase)

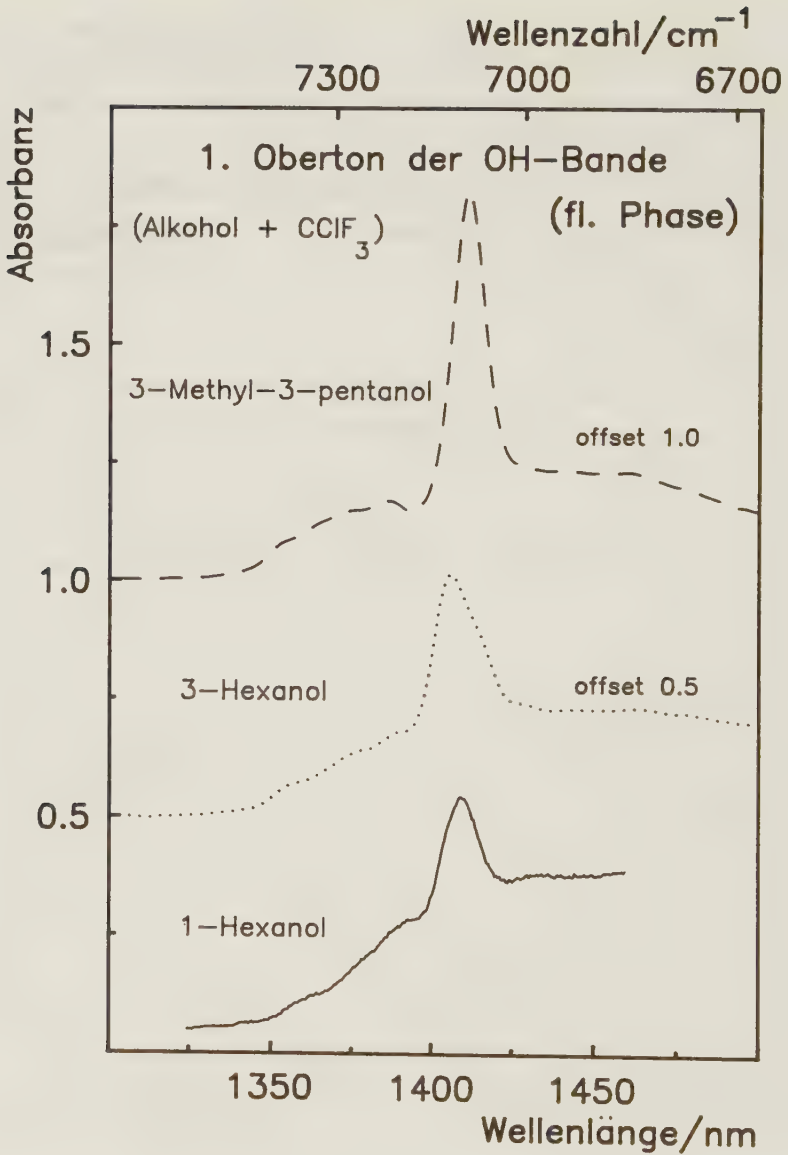


Abb. 3.4: Hexanol-Isomere in CClF₃ (flüssige Phase)

isomerie zurückzuführen, wie sie für Alkohole in der Literatur beschrieben wird. Über dieses Rotationsverhältnis gibt es ältere Arbeiten/74-76/, aber auch in jüngster Zeit/77-80/ hat das Interesse an der Untersuchung von Alkoholrotameren nicht nachgelassen. Long/81/ schrieb einen interessanten Reviewartikel, in dem er die einzelnen Untersuchungsmethoden folgendermaßen einteilt:

Untersuchungsmethode	Untersuchungsergebnis
<u>Klassische Methoden</u>	
Dipolmoment	- Dipolmomente der Rotamere in Funktion der Temperatur
Thermodynamische Methode	- Entropie- und Wärmekapazitätsmeßdaten der Rotationsbarriere
Kerr-Effekt	- optische Anisotropie
<u>Relaxationsmethoden</u>	
Ultraschall-Relaxation	- Schallabsorption in Funktion der Frequenz über einen Temperaturbereich
Dielektrische-Relaxation	- Dielektrische Konstanten in Funktion eines äußeren elektrischen Feldes
<u>Diffractionsmethoden</u>	
Elektronen-Diffraktion	- relative Intensität von Streukurven
Neutronen-Diffraktion	- Energieanalyse gestreuter Neutronen

Spektroskopische Methoden

Elektronen-Spektroskopie	- Vibrationsstruktur des elektrischen Übergangs
Elektronen-Spin-Resonanz	- Analyse der Linienstruktur (bei ungepaarten Elektronen)
Kern-Magnetische-Resonanz	- Linienstrukturanalyse, Relaxationsmessung und Kopplungskonstanten
Mikrowellen-Studien	- relative Bandenintensitäten, damit Potentialbarrieren
Infrarot- und	- Bandenkonturanalyse, Frequenzmessung von Rotations-
Raman-Spektroskopie	feinstrukturen

Man sieht, die Nahinfrarotspektroskopie ist nur eine denkbare Möglichkeit, sich dem Problem der Rotationsisomerie zu nähern. Daß alle diese oben genannten Untersuchungsmöglichkeiten ebenfalls unter Druck durchgeführt werden, sei hier erwähnt, wobei speziell eine Untersuchung von Sawamura, Suzuki und Taniguchi/82/ aus neuerer Zeit interessant ist. Sie haben den Druckeffekt auf das Konformerengleichgewicht von 2-Halogen-2-ethanol (Halogen = Cl, Br, I) in Kohlenstoffdisulfid IR-spektroskopisch untersucht. Von Dare-Edwards, Gardiner und Walker/83/ liegen Ramanuntersuchungen unter Druck an n-Alkanen, Halogenalkanen und substituierten Cycloalkanen vor.

Die beiden Rotameren, die bei den Alkoholen diskutiert werden, zeigt Abbildung 3.5/84/.

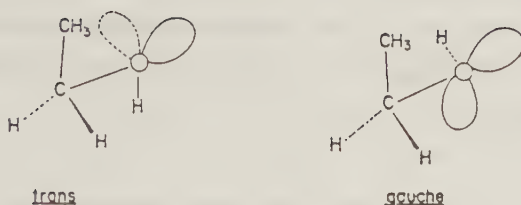


Abb. 3.5: Rotationsisomerie der OH-Gruppe

(aus /84/ entnommen)

Die Tendenz bei der Aufspaltung der Monomerenbande in Hexanol-Isomeren kann man durch den Nachbargruppeneffekt zur OH-Gruppe erklären.

Beim 1-Hexanol bewirkt die trans-Stellung, daß die OH-Gruppe zwischen zwei H-Atomen steht, bei der gauche-Stellung befindet sie sich dagegen zwischen einem H-Atom und dem C_5H_{11} -Rest. Die Betrachtung der Teilbanden, die sich zum Monomerenpeak aufaddieren, ergibt dabei nach Nickel/1/, daß beide Rotamere ungefähr zu gleichen Teilen vorkommen, daher auch das abgeflachte Peakmaximum. Beim 3-Hexanol ändert sich das Bild insofern, als daß nun in trans die OH-Gruppe zwischen einem H-Atom und der Ethyl-Gruppe steht und bei gauche zwischen dem Ethyl- und dem Propyl-Rest. Dieses führt, wie Abbildung 3.3 zu entnehmen, zur Ausbildung einer Schulter bei höherer Wellenlänge. Das Konformerenverhältnis ist also nicht mehr gleich in der Gasphase. Auf eine vertiefende quantitative Analyse soll jedoch verzichtet werden, da hier-

zu NIR-Untersuchungen für sich allein genommen zu ungenau sind. Ergänzende Raman- und Ultraschalluntersuchungen, wie sie bei Long/81/ oder Walker/85/ diskutiert werden, wären hier hilfreich.

Beim 3-Methyl-3-pentanol gibt es in Nachbarschaft zur OH-Gruppe kein H-Atom mehr. Alle nächsten Nachbarn sind Kohlenstoffatome. Daß die Substituenten dabei eine Methyl- bzw. zwei Ethyl-Gruppen sind, "erkennt" die OH-Gruppe nicht. Als Folge läßt sich keine Aufspaltung des Monomerenpeaks mehr ausmachen, auch nicht, wenn man durch Variation der Aufnahmebedingungen (langsamere Scangeschwindigkeit, andere Empfindlichkeit, anderer Spalt) die Aufnahmetechnik empfindlicher macht.

Im folgenden wird auf die einzelnen Schritte bei der Behandlung der "freien" OH-Bande eingegangen. Zeichnet man ein komplettes Absorptionsspektrum der Alkohole im Bereich von 1300-2400 nm auf, so stellt man mit steigender Verzweigung der Alkohole im Kombinationsbereich wie auch im 1. Oberton der CH-Schwingungen fest, daß sich die Bandenkonturen deutlich ändern.

Abbildung 3.6 oben und 3.7 oben zeigen die 1. Obertöne der CH-Streckschwingung bzw. die Kombinationsschwingungen der CH-Gruppen bei den Alkoholen. Der auffallendste Unterschied ist auf der Seite zu niedriger Wellenlänge auszumachen. Hier beobachtet man im 1. Obertonbereich der CH-Streckschwingung,

beim 1-Hexanol vom Maximum bei ungefähr 1720 nm an, einen linearen Abfall, der von zwei Schultern bei ≈ 1700 und ≈ 1690 nm unterbrochen wird. Diese Schultern wachsen mit stetiger Verzweigung immer stärker an. So hat das Maximum bei 1700 nm beim 3-Hexanol schon beinahe das bei 1720 nm in der Höhe erreicht, und beim 3-Methyl-3-pentanol ist das Maximum bei 1700 nm mit Abstand das ausgeprägteste.

Im Kombinationsbereich zwischen 2200 und 2400 nm sieht es ähnlich aus (Abbildung 3.7 oben). Vom Maximum bei ≈ 2300 nm ausgehend zu niedrigerer Wellenlänge, beobachtet man beim 1-Hexanol wiederum einen Abfall der Absorbanz, unterbrochen von zwei Schultern zwischen 2250 und 2300 nm. Diese Schultern werden ausgeprägter im 3-Hexanol, steigen beim 3-Methyl-3-pentanol weiter an, wobei sie hier verschmelzen und ein Maximum bilden. Das Anwachsen der Schultern im Kombinationsbereich führt jedoch bei keinem Alkohol dazu, daß die Maximumabsorbanz bei 2300 nm überholt wird.

Diese Beobachtungen im Kombinations- und 1. Obertonbereich der CH-Schwingung der Alkohole legte die Vermutung nahe, daß eine Korrektur der freien OH-Bande um den Gerüstschwingungsanteil, wie er von Kleeberg, Luck und Zheng/86/ bzw. Wilson, Bicca de Alencastro und Sandorfy/87/ vorgeschlagen wird, nicht so einfach möglich war. Der Vorschlag der beiden Arbeitsgruppen beinhaltet, daß man im Bereich der Monomerenbande die entsprechende Alkanbande abzieht und so die "reine" OH-Bande erhält. Da es sich bei 3-Hexanol und 3-

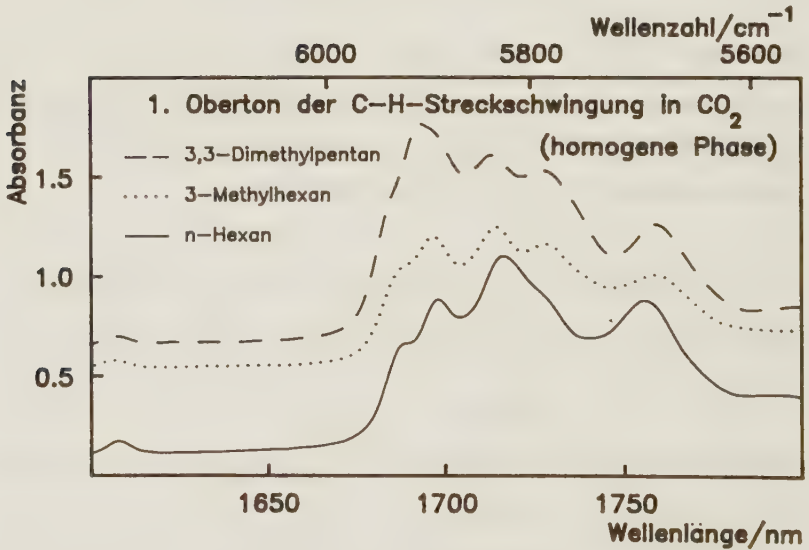
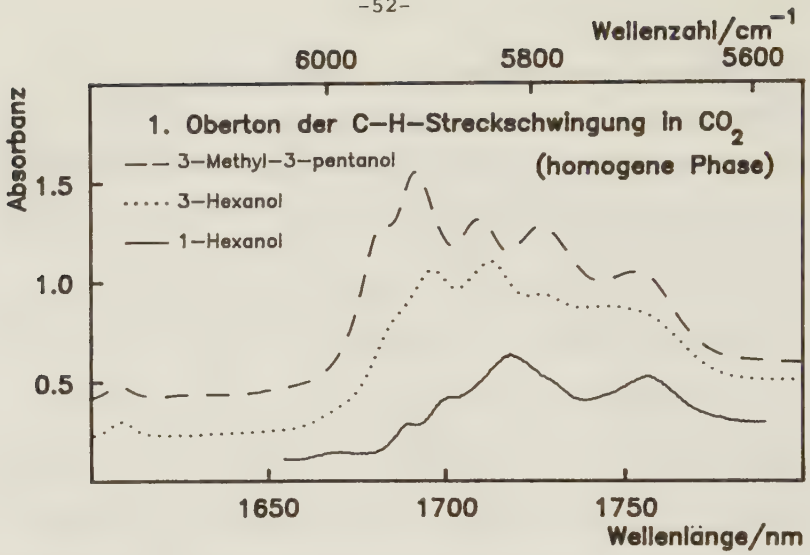


Abb. 3.6: 1. Oberton der CH-Schwingungen

oben: Alkohole

unten: Alkane

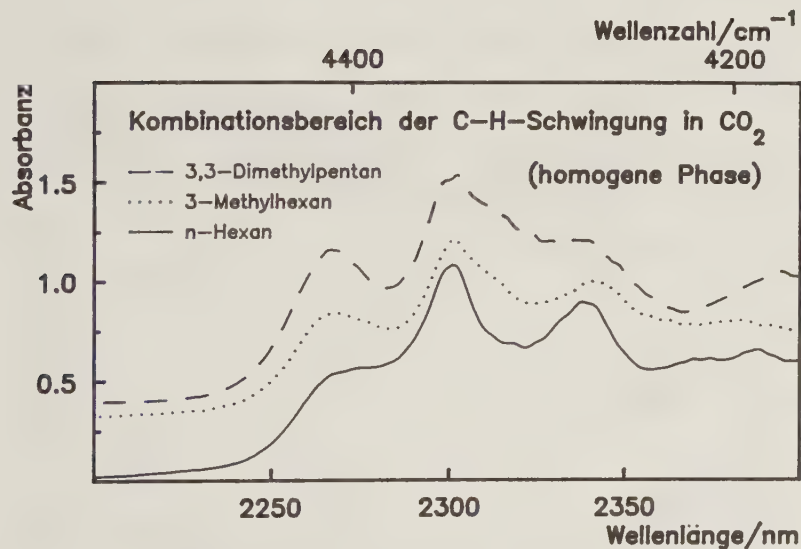
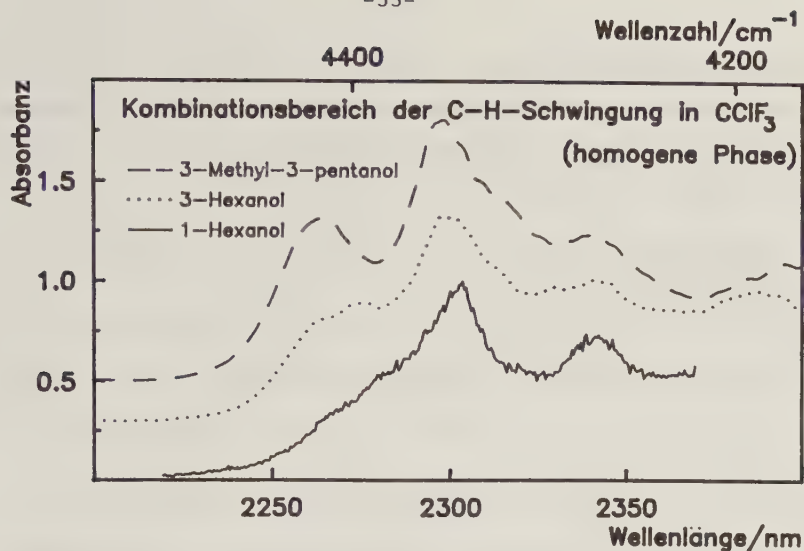


Abb. 3.7: Kombinationsbereich der CH-Schwingungen
oben: Alkohole
unten: Alkane

Methyl-3-pentanol um Hexanol-Isomere handelt, war ursprünglich davon ausgegangen worden, diese Alkohole mit der Hexan-CC-Gerüstschiwingung zu korrigieren.

In Abbildung 3.6 und 3.7 sind im unteren Teil jeweils die Absorptionsbanden der Alkane im 1. Oberton- bzw. Kombinationsbereich aufgetragen. Man sieht die gleiche Tendenz, wie sie bei den Alkoholen diskutiert wurde und wie sie von Tosi und Pinto/88/ für 50 lineare und verzweigte Alkane im 1. Oberton der CH-Streckschiwingung beschrieben wird. Die Schultern bei niedriger Wellenlänge wachsen mit steigender Verzweigung an und werden im 1. Oberton wieder zum dominierenden Maximum.

Abbildung 3.8 zeigt die C-C-Gerüstschiwingung von n-Hexan, 3-Methylhexan und 3,3-Dimethylhexan.

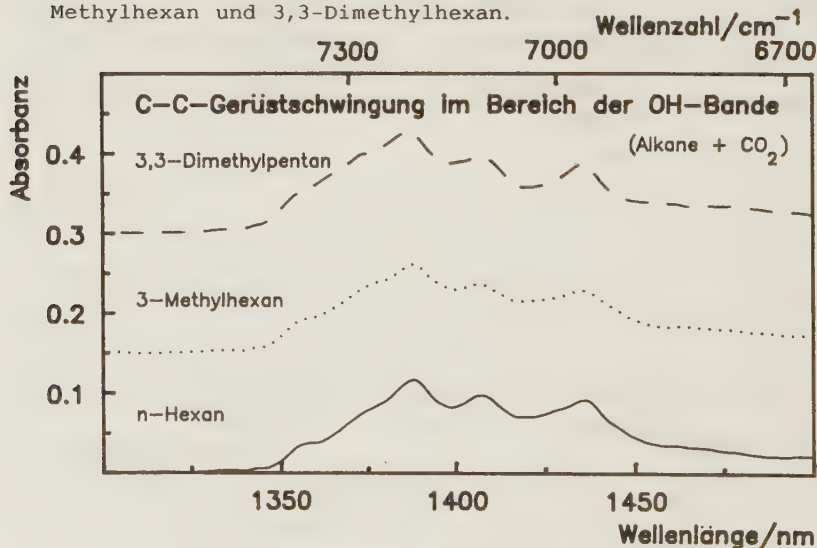


Abb. 3.8: CC-Gerüstschiwingungen im Bereich der freien OH-Bande

(Alkane in CO₂)

Man sieht, daß der Unterschied in der Absorbanz zwischen den einzelnen Alkanen nicht so ausgeprägt ist wie bei den Banden, die auf CH-Schwingungen beruhen. Trotzdem wurde die Korrektur der Monomerenbande um den Gerüstschwingungsanteil mit den entsprechenden Alkanen durchgeführt, da zumindest im stark verzweigten 3-Methyl-3-pentanol ein Abzug der Hexan-Gerüstschwingung, im Vergleich zur 3,3-Dimethylpentan-Schwingung, eine Abweichung bei der "reinen" OH-Bande von bis zu 10% erbrachte.

Die Abbildungen 3.9 und 3.10 fassen das Gesagte noch einmal zusammen. Geht man z.B. für das 3-Hexanol in CO_2 so vor, daß das n-Hexan-Spektrum, nach Normierung auf dieselbe molare Konzentration wie der Alkohol, vom 3-Hexanol abgezogen wird, so erhält man im Bereich des 1. Obertons der CH-Streckschwingung und im Kombinationsschwingungsbereich deutlich negative Absorbanzen (Abbildung 3.9). Subtrahiert man dagegen 3-Methylhexan, so erhält man, wie Abbildung 3.10 zeigt, das strichpunktierte Differenzspektrum. Dieses weist schon deutlich weniger zu negativen Absorbanzen. Befriedigend wird das Ergebnis jedoch erst, wenn man in die Korrektur zusätzlich das CH-Schwingungsverhältnis berücksichtigt (hier 13/16). Man erhält dann das gestrichelte Differenzspektrum.

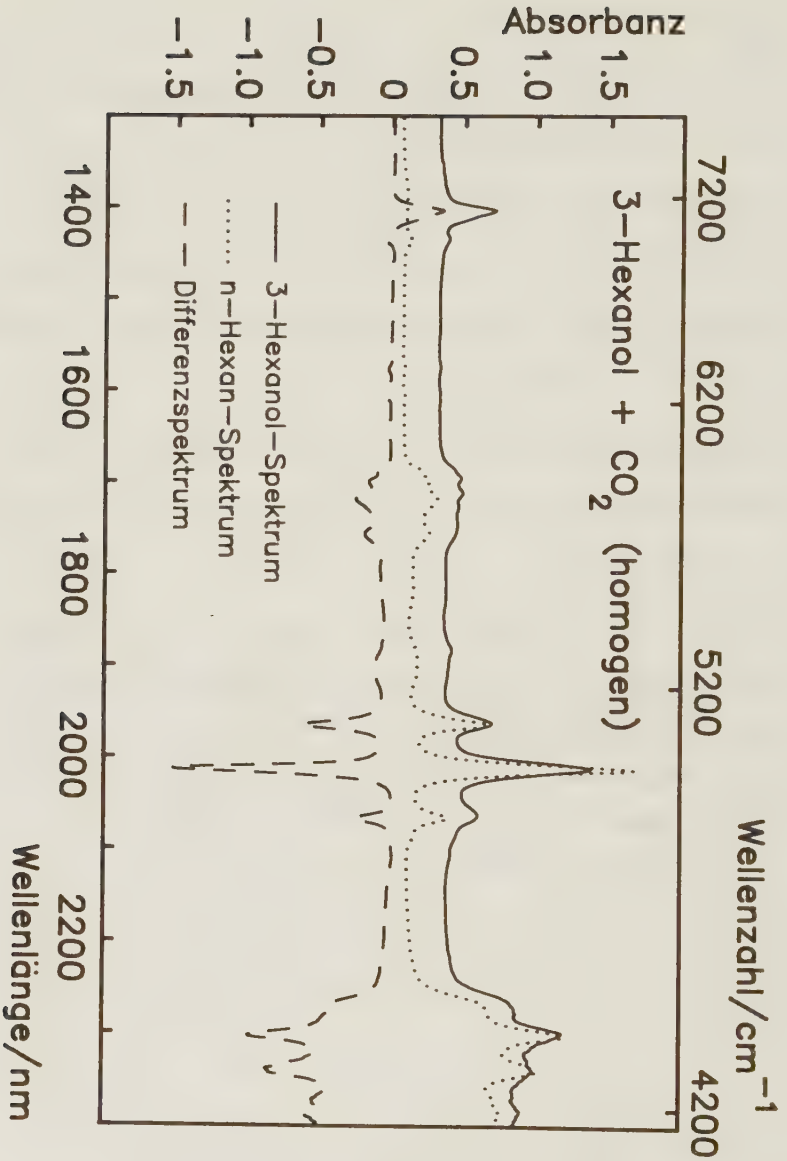


Abb. 3.9: Korrektur von 3-Hexanol mit n-Hexan
(Erläuterung im Text)

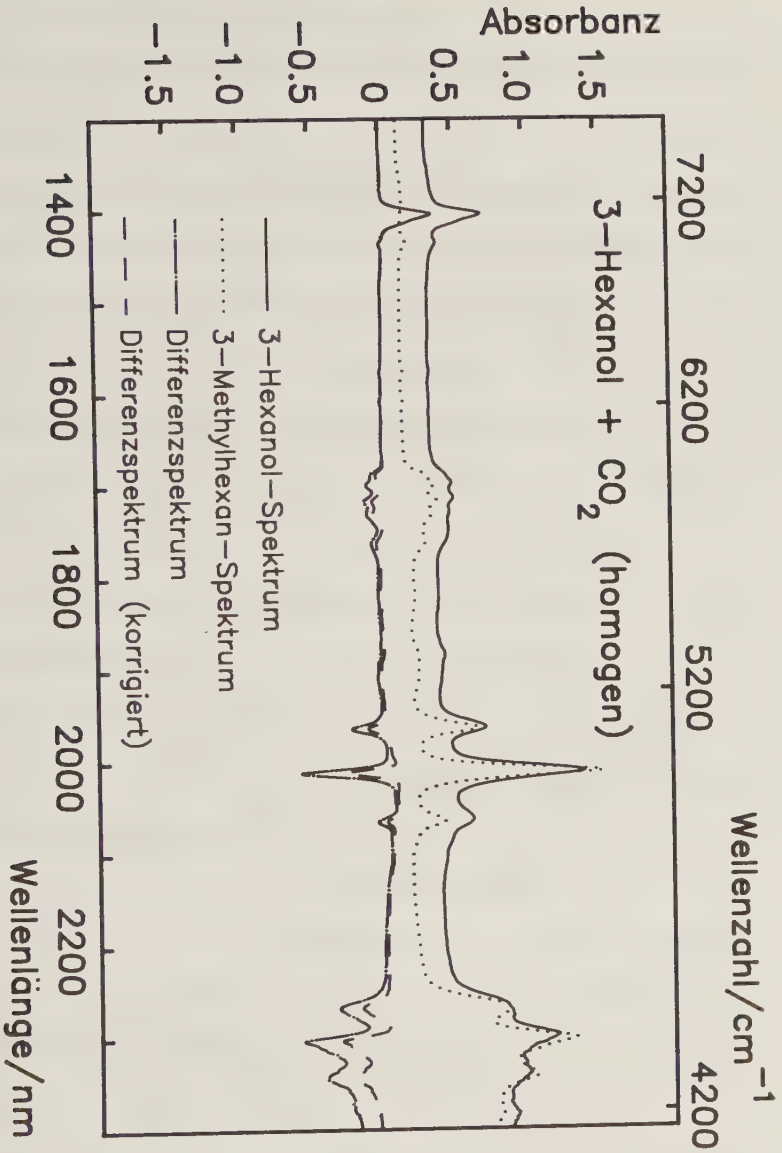


Abb. 3.10: Korrektur von 3-Hexanol mit 3-Methylhexan

(Erläuterung im Text)

Für 3-Methyl-3-pentanol führt diese Korrektur im Bereich der CH-Schwingungen dazu, daß die integrierte Absorbanz gegen Null geht.

Nach Abzug des Gerüstschwingungsanteils kann man nun die "reine" OH-Bande rechnerisch in Peakflächenanteile trennen, die auf das trans-Rotamer (bei niedriger Wellenlänge) bzw. das gauche-Konformere zurückzuführen sind. Nickel/1/ versuchte zunächst ein Rechnerprogramm zu nutzen, das ihm von Herrn PD Dr. Götze vom Lehrstuhl für Analytische Chemie der Ruhr-Universität Bochum zur Verfügung gestellt worden war und in der Literatur von Pitha und Jones/89-91/ zur Trennung von Infrarotspektren beschrieben ist. Dieses Programm liefert neben den getrennten Banden eine Aussage über den Lorentz- und Gaußanteil der Peaks. Mit ihm konnten erfolgreich Spektren in der Gasphase aufgetrennt werden, wo der Monomerenpeak auf beiden Seiten die Grundlinie erreicht. Wird die Grundlinie bei höheren Wellenlängen nicht mehr erreicht, weil sich der breite Assoziationspeak bemerkbar macht, versagte dieses Verfahren.

Daher ging Nickel einen anderen Weg.

Als Ergebnis der Versuche mit dem Programm von Pitha und Jones wurde übernommen, daß sich die Spektren überwiegend aus reinen Lorentzpeaks zusammensetzen sollten.

$$A_L(\lambda) = \frac{x_1(I)}{1 + x_3^2(I)(\lambda - x_2(I))^2} \quad (3.5)$$

$A_L(\lambda)$: Lorentzanteil bei der Wellenlänge

- x_i : anpaßbare Parameter
 I : Index der betrachteten Bande

Ausgehend von der Gleichung (3.5) wird im Bereich der Monomerenbande eine Funktion angepaßt, die sich aus zwei überlagerten Lorentzpeaks zusammensetzt. Der Lorentzparameter beider Banden wird dabei gleichgesetzt, was insofern sinnvoll ist, als beide Banden durch die gleiche Schwingung verursacht werden. Die zu trennende Bande wird dabei in der flüssigen Phase knapp hinter dem Maximum zu höherer Wellenlänge abgeschnitten, um den Assoziationsanteil möglichst unberücksichtigt zu lassen.

Die rechnerische Behandlung der Peaktrennung wird im folgenden erläutert.

$$A_{\text{ber.}}(\lambda) = \underbrace{\frac{x_1(1)}{1 + x_3^2(\lambda - x_2(1))^2}}_{\text{Peak 1}} + \underbrace{\frac{x_1(2)}{1 + x_3^2(\lambda - x_2(2))^2}}_{\text{Peak 2}} \quad (3.6)$$

x_1 : Maximale Absorbanz

x_2 : Wellenlänge bei maximaler Absorbanz

x_3 : Lorentzparameter

Bei der Trennung der Spektren ergeben sich für die flüssige Phase und die Gasphase vergleichbare Lorentzparameter. Die Maxima der Peaks rücken bei 3-Hexanol in der flüssigen Phase etwas zusammen. Zur Berechnung der Peakfläche müssen die Gleichung (3.5) bzw. die Anteile von Peak 1 und Peak 2 in Gleichung (3.6) integriert werden.

Ausmultiplizieren von Gleichung (3.6) liefert:

$$A(\lambda) = \frac{x_1}{1 + (x_3^2 x_2^2) - (2x_3^2 x_2 \lambda) + (x_3^2 \lambda^2)} \quad (3.7)$$

Mit Substituieren

$$M = x_1$$

$$a = 1 + (x_3^2 x_2^2)$$

$$b = -2x_3^2 x_2$$

$$c = x_3^2$$

$$\lambda = y$$

folgt

$$A = \int_{-\infty}^{+\infty} A(\lambda) d\lambda = \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{M}{a + by + cy^2} dy \quad (3.8)$$

mit $X = a + by + cy^2$ folgt

$$A = M \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{1}{X} dy \quad (3.9)$$

$$A = \left[M \frac{2}{\sqrt{q}} \arctan \frac{2cy + b}{\sqrt{q}} \right] \bigg|_{-\infty}^{+\infty} / 92/ \quad (3.10)$$

Hierbei muß gelten:

$$q = 4ac - b^2 > 0$$

Durch Einsetzen von x_1 , x_2 , x_3 und λ ergibt sich:

$$A = \left[x_1 \frac{2}{(4(1 + x_3^2 x_2^2) x_3^2 - 4x_3^4 x_2^2)^{1/2}} \arctan \frac{2x_3^2 x_2 - 2x_3^2 x_2}{(4(1 + x_3^2 x_2^2) x_3^2 - 4x_3^4 x_2^2)^{1/2}} \right] \bigg|_{-\infty}^{+\infty} \quad (3.11)$$

$$A = \left[\frac{x_1}{x_3} \arctan(x_3(\lambda - x_2)) \right] \Bigg|_{-\infty}^{+\infty} \quad (3.12)$$

$$A = \frac{x_1}{x_3} \pi \quad (3.13)$$

Die umfassende Behandlung der OH-Banden soll abschließend in diesem Unterkapitel für die verschiedenen Alkohole exemplarisch zusammengefaßt werden. Abbildung 3.11 zeigt 3-Hexanol in Monochlortrifluormethan in der Gasphase. Im oberen Teil der Abbildung wird das Ergebnis der Gerüstschwingungskorrektur gezeigt. Man erhält die "reine" OH-Bande, dargestellt als gestrichelte Linie mit einer Schulter bei höherer Wellenlänge ohne Assoziationsanteil, zu sehen daran, daß auch bei höherer Wellenlänge die Grundlinie erreicht wird. Die Gerüstschwingungskorrektur liefert hier keine viel kleinere Gesamtfläche der Monomeren. Man erkennt eine kleine Abnahme der Absorbanz. Im unteren Teil der Abbildung wird die mathematische Spektrentrennung deutlich. Punktiert sind die beiden Teilpeaks, zurückzuführen auf die trans- bzw. gauche-Stellung, hervorgehoben. Die Addition beider Teilspektren liefert die durchgezogene Linie, die sich praktisch mit der spektralen "reinen" OH-Bande überdeckt. Angepaßt wurde die Lorentzfunktion in der Gasphase, indem der Peak bei höherer Wellenlänge nach seiner Schulter abgeschnitten wurde. Man sieht das deutliche Übergewicht des sterisch günstigeren

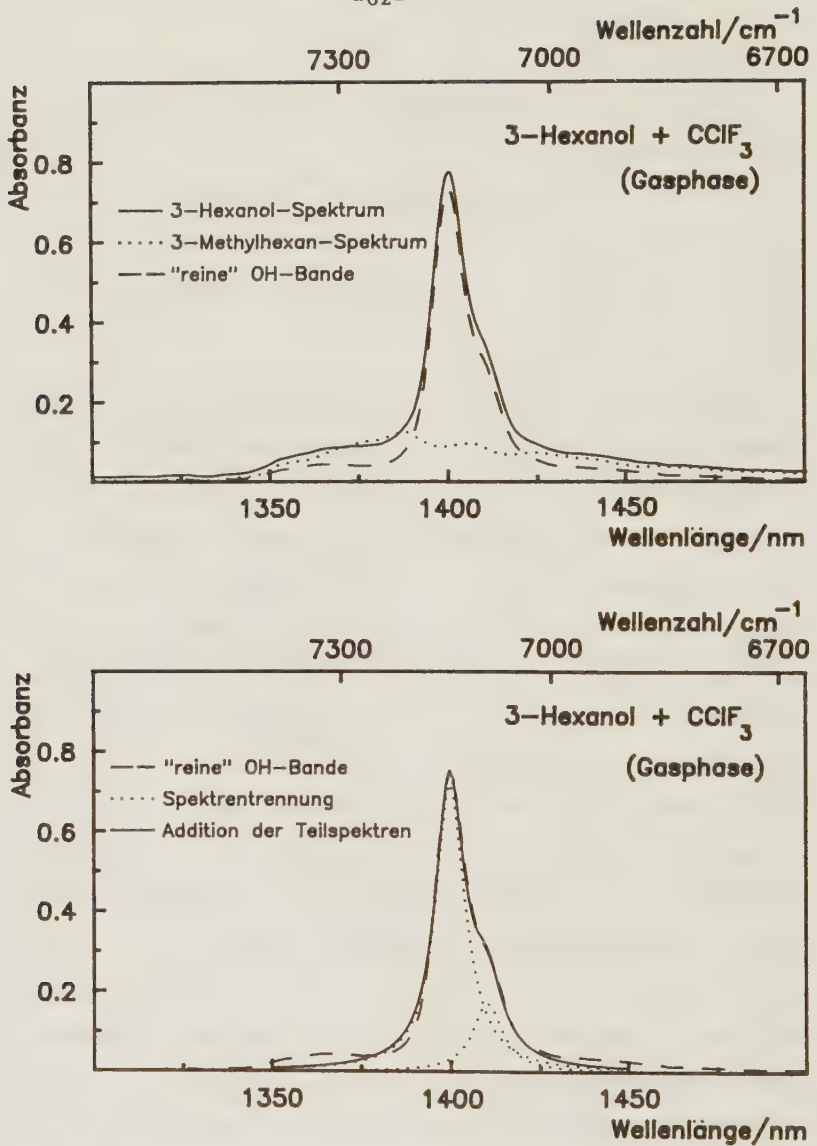


Abb. 3.11: Spektrenaufarbeitung der monomeren OH-Bande von 3-Hexanol in CClF₃ (Gasphase)
 oben: Abziehen des Gerüstschwingungsanteils
 unten: Trennen der Konformenbanden

trans-Rotameren.

Betrachtet man den Peak in der homogenen Phase, Abbildung 3.12, so fällt einmal auf, daß die Korrektur der Gerüstschwingung schon deutlicher hervortritt. Die Absorbanz geht eindeutig zu niedrigeren Werten. Gleichzeitig sieht man einen leichten Anstieg der Assoziation, da der "reine" OH-Peak zu höheren Wellenlängen leicht ansteigt. Die Spektrentrennung, im unteren Teil der Abbildung dargestellt, zeigt eine Zunahme der gauche-Konformeren und ein Zusammenrücken der Peakmaxima. Die Übereinstimmung der rechnerischen Aufaddition der Teilspektren mit dem Originalpeak ist wiederum sehr gut.

Abbildung 3.13 zeigt schließlich die Situation in der flüssigen Phase. Die Tendenz aus der Gasphase und homogenen Phase setzt sich hier konsequent fort. Die integrierte Absorbanz der Monomerenbande ist deutlich kleiner geworden bei höherem Gerüstschwungsanteil, zu sehen an der Schulter auf der linken Seite bei niedrigerer Wellenlänge. Demzufolge führt ein Abzug dieses Anteils zu einer auffallenden Abnahme der maximalen Absorbanz und einem Hervortreten des breiten Assoziationspeaks bei höherer Wellenlänge. Spätestens jetzt ist der Punkt erreicht, wo man die Monomerenbande nur noch auswerten kann, wenn knapp nach dem Maximum die OH-Bande abgeschnitten wird. Das Ergebnis zeigt Abbildung 3.13 unten. Die den trans- und gauche-Rotameren entsprechenden Peaks sind weiter zusammengerückt, bei gleichzeitiger Annäherung der Flächenverhältnisse. Trans und Gauche können sich soweit

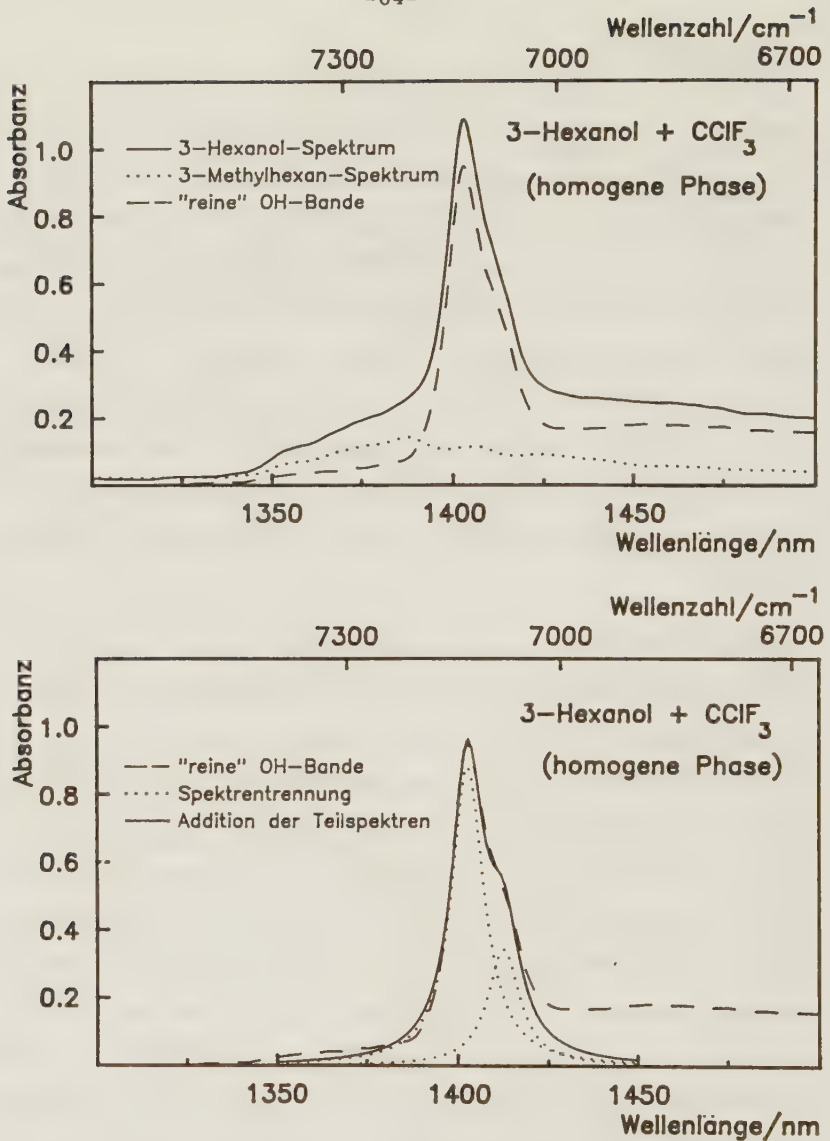


Abb. 3.12: Spektrenaufarbeitung der monomeren OH-Bande von 3-Hexanol in CCIF₃ (homogene Phase)
 oben: Abziehen des Gerüstschwingungsanteils
 unten: Trennen der Konformerbanden

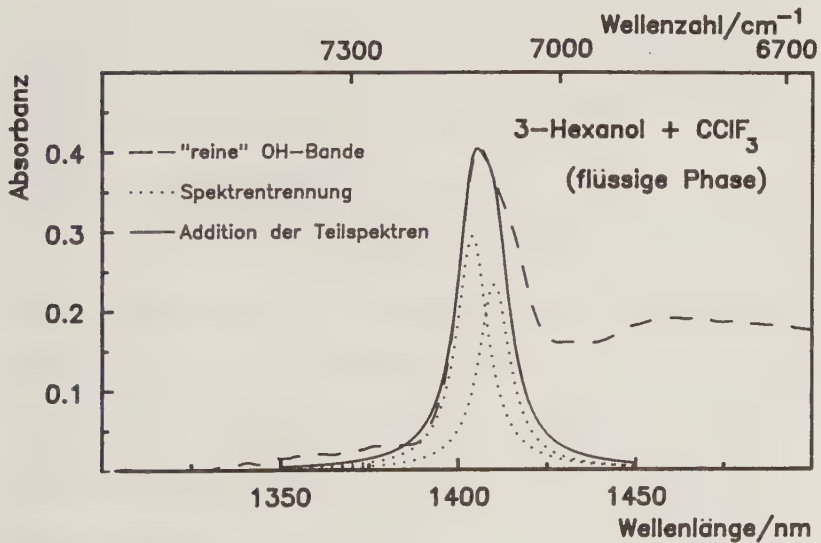
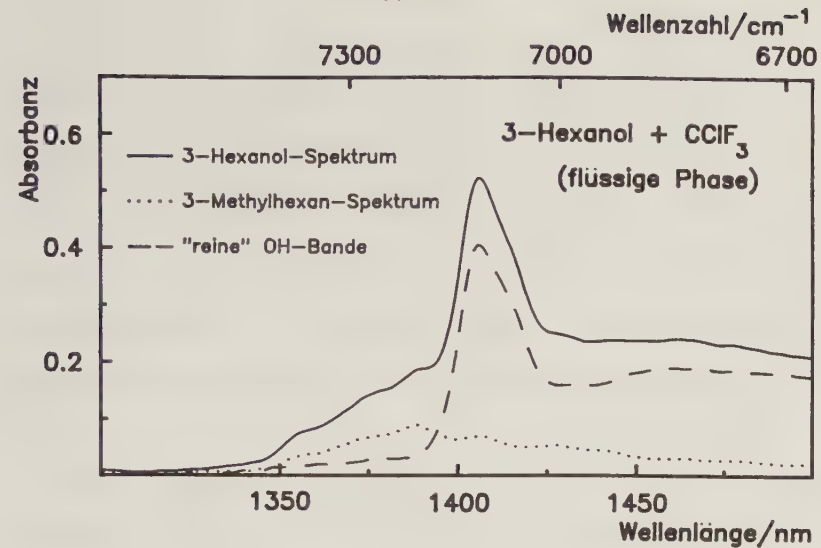


Abb. 3.13: Spektrenaufarbeitung der monomeren OH-Bande von 3-Hexanol in CClF_3 (flüssige Phase)
oben: Abziehen des Gerüstschwingungsanteils
unten: Trennen der Konformerbanden

in ihren Anteilen zum Gesamtpeak annähern, daß sie zu gleichen Teilen vorliegen. Die Übereinstimmung der Aufaddition der Teilspektren mit dem Originalpeak ist bei niedriger Wellenlänge wieder hervorragend. Der Flankenverlauf der spektroskopischen OH-Bande bei höherer Wellenlänge läßt vermuten, daß der Assoziationspeak teilweise mit der Monomerenbande überlagert, aber zumindest der im Maximumbereich, wo die Anpassung vorgenommen wurde, lediglich reinem Monomer entspricht.

Wie weiter oben in diesem Unterkapitel ausgeführt, zeigt der 1. Oberton der OH-Streckschwingung in 3-Methyl-3-pentanol keine Aufspaltung. Er wird daher auch nur um den Gerüstschwingungsanteil korrigiert, wie in Abbildung 3.14 oben für die Gasphase und unten für die flüssige Phase gezeigt. Man sieht, daß der Monomerenpeak hier in der flüssigen Phase noch sehr groß sein kann. Trotzdem macht sich natürlich auch die Assoziation bemerkbar. Die Auswertung der "reinen" OH-Bande erfolgt, wie bei den Kombinationsschwingungen und dem 1. Oberton der CH-Schwingungen beschrieben. Im Bereich des Maximums wird eine Parabel angepaßt und dann zu niedriger Wellenlänge integriert. Die sogenannte Simpson-Integration /93/ unterteilt dabei die Absorptionsbande in feine Streifen. Ihre Aufaddition entspricht dann der Integrationsfläche. Der maximale Fehler, den man machen kann, ergibt sich aus dem Verhältnis der Streifenfläche im Maximum im Vergleich zur Gesamtfläche. Dieses Integrationsverfahren ist also bei breiten Banden, wie der Kombinationsschwingungsbande und dem 1. Oberton der CH-Streckschwingung, besonders

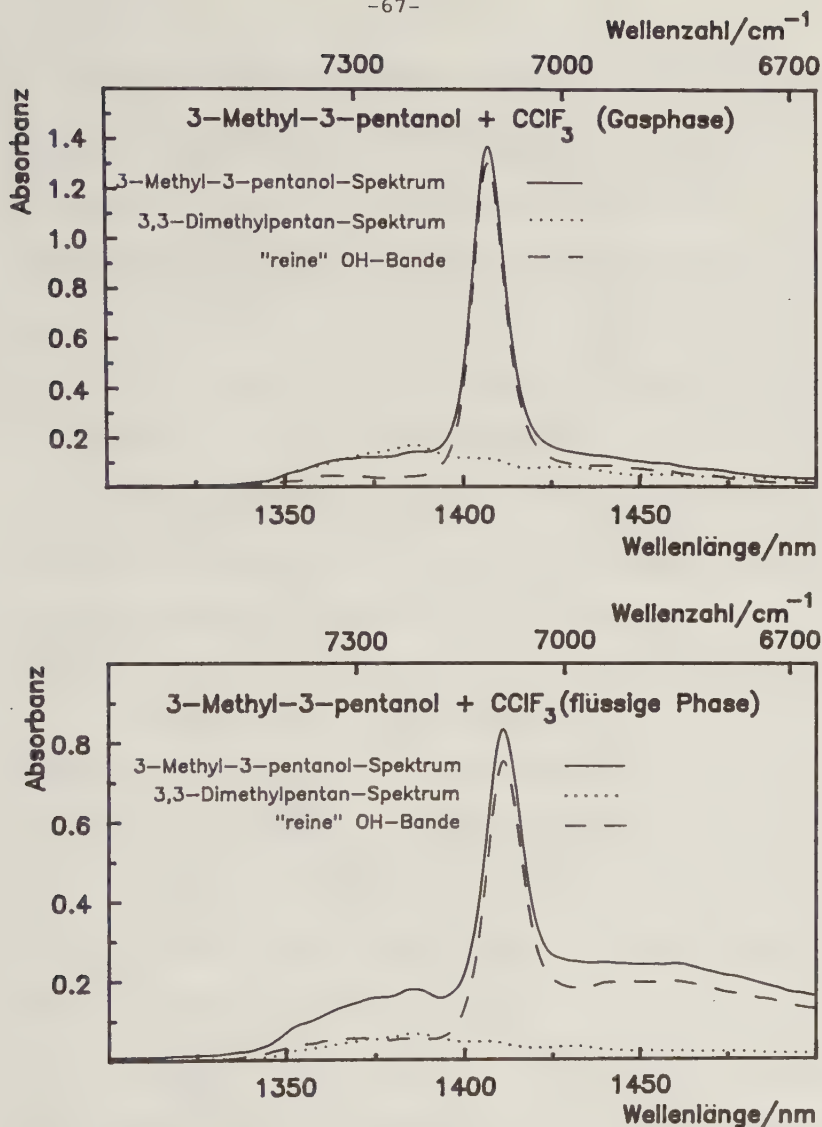


Abb. 3.14: Abzug des Gerüstschwingungsanteils bei 3-Methyl-3-pentanol in CClF₃
 oben: Gasphase
 unten: flüssige Phase

genau. Bei einer so scharfen Bande wie den in Abbildung 3.14 wiedergegebenen "reinen" OH-Banden könnte also ein relativ großer Fehler auftreten. Die Breite eines Integrationsstreifens ist vorgegeben durch die Meßgenauigkeit des Spektrometers. Die entscheidende Größe ist die Wellenlängenreproduzierbarkeit. Sie wird vom Hersteller, wie der Tabelle 2.1 aus Kapitel 2.6.2 zu entnehmen ist, mit ± 0.2 nm angegeben. Mit dieser Angabe wurde ein maximaler Fehler von $\pm 2\%$ bei dieser Art der Flächenintegration berechnet. Diese Meßgenauigkeit ist gut genug, um auf eine Integration über den gesamten Peakbereich zu verzichten. Eine Berücksichtigung des Assoziationsanteils an der Gesamtfläche bei höherer Wellenlänge bzw. eine Eliminierung der CO_2 -Absorptionsbande, die ebenfalls bei höherer Wellenlänge mit dem Monomerenpeak überlagern kann, wäre auch sehr schwierig gewesen.

Anhand der Abbildungen 3.15-3.17 wird die Behandlung des 1. Obertons der OH-Streckschwingung für das 1-Octadecanol/ CO_2 -System in der Gasphase, der homogenen und der flüssigen Phase diskutiert. Dieses System wurde zusätzlich zu den Hexanol-Isomeren im Rahmen dieser Arbeit analysiert, um, neben dem Einfluß der Kettenverzweigung, auch den Einfluß der Kettenverlängerung auf das Phasenverhalten und die Assoziation von Alkoholen zu vertiefen. Die Spektren sind hier noch mit dem Cary 17H aufgenommen worden, zu sehen an dem eingeschränkten Aufnahmebereich (1460-1325 nm = 271 Meßpunkte) und dem schlechteren Signal/Rausch-Verhältnis.

Trotz dieser Einschränkung ist die Untersuchung der Monome-

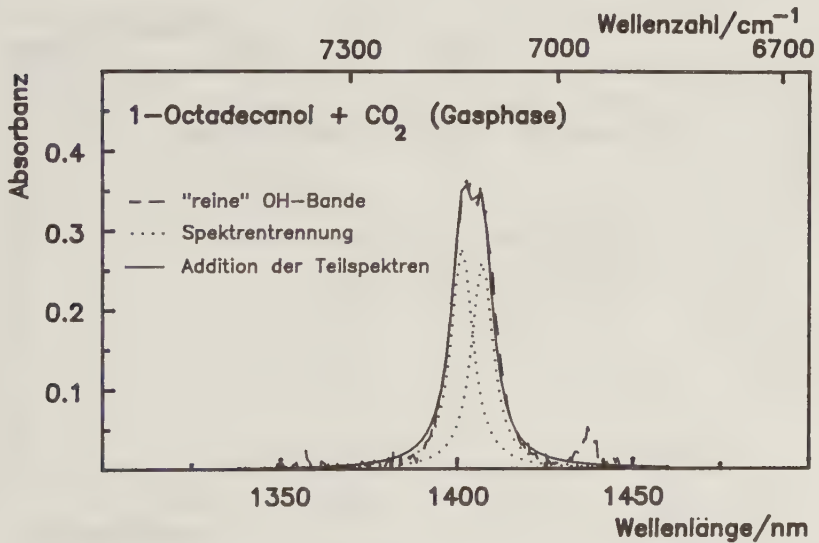
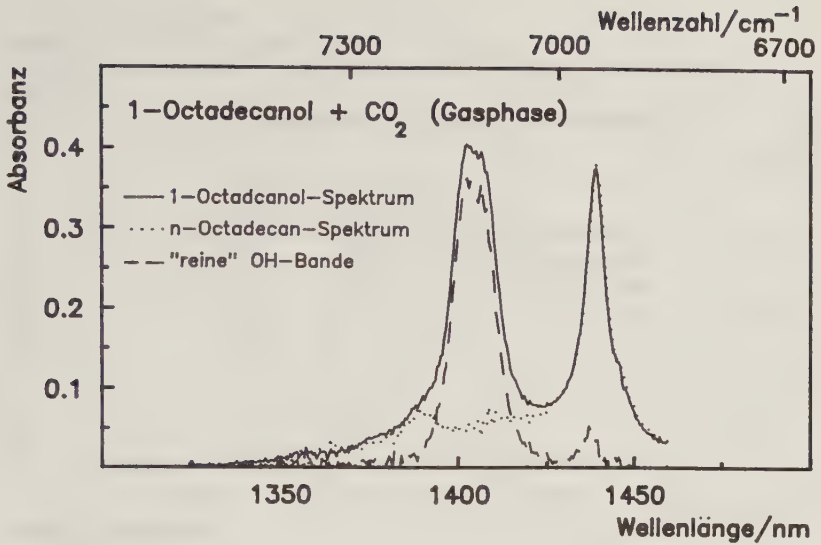


Abb. 3.15: Spektrenaufarbeitung der monomeren OH-Bande von 1-Octadecanol in CO₂ (Gasphase)

oben: Abziehen des Gerüstschwingungsanteils

unten: Trennen der Konformerenbanden

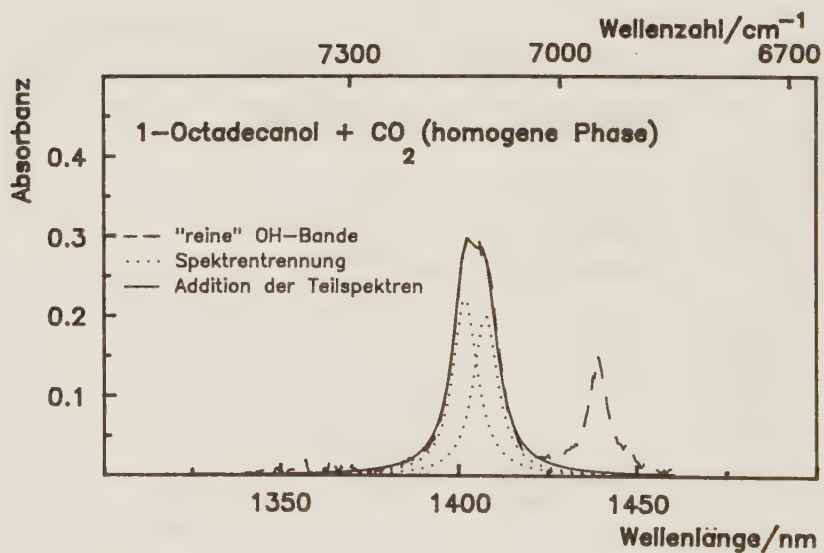
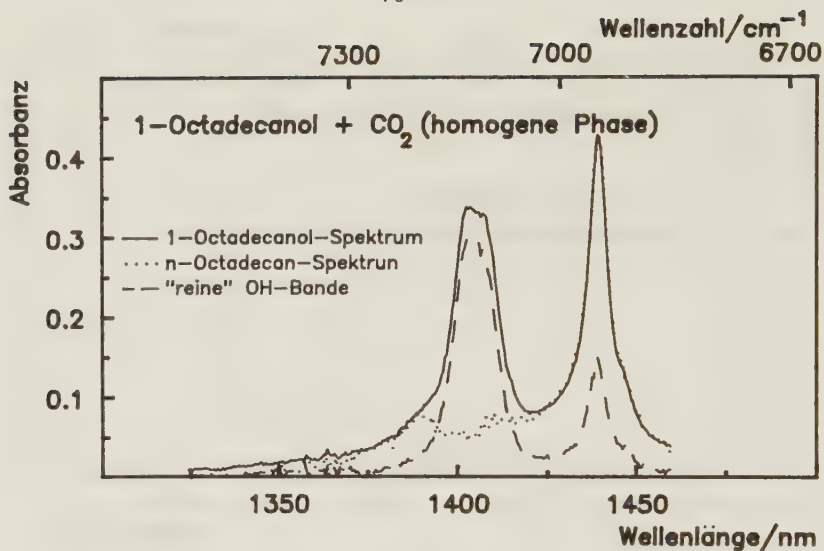


Abb. 3.16: Spektrenaufarbeitung der monomeren OH-Bande von 1-Octadecanol in CO₂ (homogene Phase)

oben: Abziehen des Gerüstschwingungsanteils

unten: Trennen der Konformerenbanden

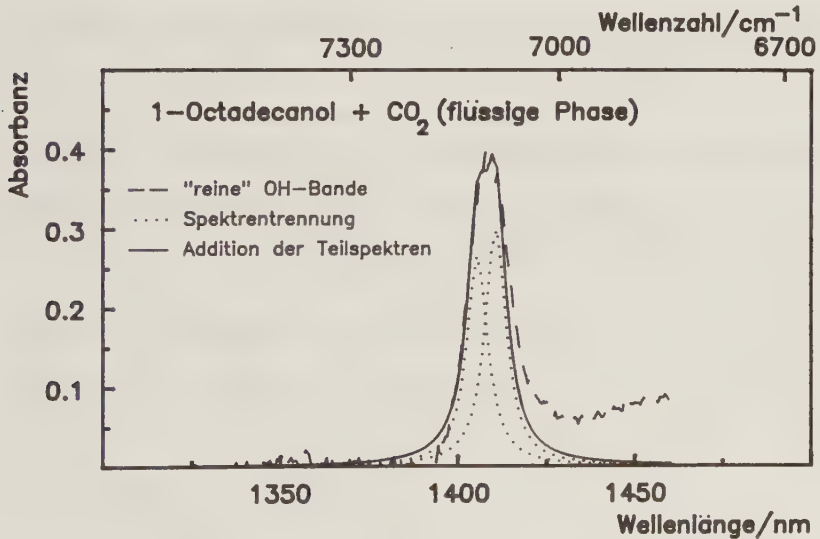
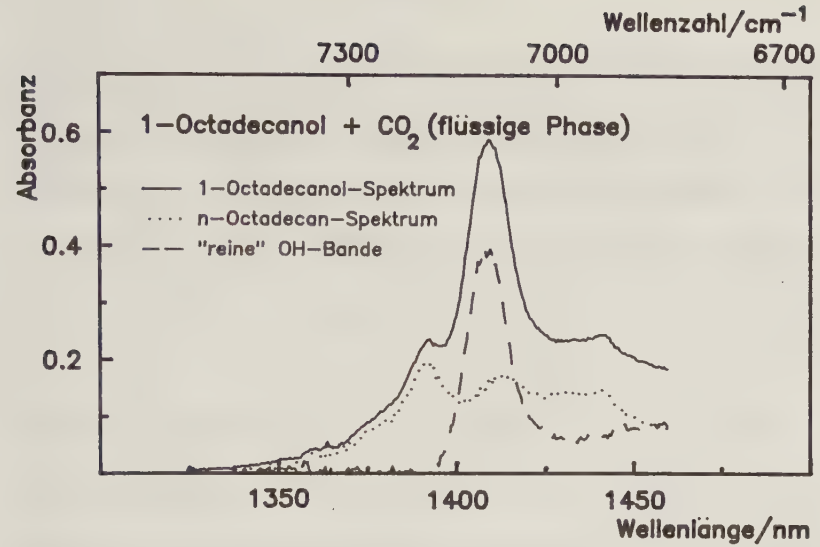


Abb. 3.17: Spektrenaufarbeitung der monomeren OH-Bande von 1-Octadecanol in CO₂ (flüssige Phase)
oben: Abziehen des Gerüstschwingungsanteils
unten: Trennen der Konformerbanden

renbande uneingeschränkt möglich. Immerhin liegen die maximalen Absorbanzen mit 0,4-1,6 im zugänglichen Meßbereich des Cary 17H. Bei diesem System fällt die Aufspaltung der "reinen" OH-Bande im Maximumbereich auf, wie sie von Nickel/1/ auch für andere 1-Alkanole (1-Hexanol und 1-Decanol) beschrieben wird. Die Gerüstschiwungungskorrektur wurde hier mit unverzweigtem n-Octadecan ausgeführt.

Die Tendenz ist die gleiche, wie bei den anderen Alkoholen. In der Gasphase führt die Korrektur dazu, daß auf beiden Seiten der Monomerenbande die Grundlinie erreicht wird. Man sieht aber auch, daß die Gerüstschiwungungskorrektur schon in der Gasphase von großer Wirkung ist. Die Maximumsabsorbanz wird deutlich kleiner.

Dieses ist logisch, wenn man sich in Erinnerung ruft, daß hier die CC-Gerüstschiwungung absorbiert, also immerhin 18 Kohlenstoffatome gegenüber 6 bei den Hexanol-Isomeren.

Die Abbildung 3.16 für die homogene Phase zeigt, daß die Assoziation noch nicht beobachtet wird. Erst in der flüssigen Phase (Abbildung 3.17) erkennt man nach der Gerüstschiwungungskorrektur den Assoziationspeak.

Der zweite Peak bei höherer Wellenlänge in der Gasphase und im Homogenen ist eine CO₂-Absorbanz. Sie ist in der flüssigen Phase erwartungsgemäß klein, da sich Kohlendioxid, auch unter Druck, kaum in den Alkoholen löst.

Das Verhältnis der Rotamere ist in allen Phasen ausgeglichen, wobei die Maxima im Rahmen der Meßgenauigkeit nicht zusammenrücken. Aus der Tatsache, daß im ausgewählten Beispiel für die flüssige Phase die gauche-Konformere überwiegen, kann kein allgemeingültiger Trend abgeleitet werden.

Zusammenfassend kann man zu den Alkoholen folgende Aussagen über ihre Rotameren-Verhältnisse machen. Die 1-Alkanole zeigen in Kohlendioxid wie in anderen überkritischen Lösungsmittelgasen (CClF_3 , SF_6) eine Aufspaltung im Maximumbereich der "reinen" OH-Bande, wobei die trans-Rotamere die gauche-Konformeren leicht überwiegen. Ihre Absorptionsflächen rücken nicht zusammen mit steigender Konzentration, Druck oder Temperatur. Bei 3-Hexanol überwiegt dagegen in der Gasphase und im Homogenen eindeutig das sterisch günstigere trans-Konformere. In der flüssigen Phase gleicht sich das Rotamerenverhältnis aus. Beim tertiären Alkohol, dem 3-Methyl-3-pentanol, kann man mit der NIR-Spektroskopie in keinem Lösungsmittelgas und keinem Druck- oder Temperaturbereich eine Aufspaltung finden (siehe oben in Kapitel 3.2.3.1).

3.3 Ausführung der Messung

In dem Autoklaven wird durch ein geöffnetes Fenster mit einer Spritze eine bekannte Einwaage der schwerer flüchtiger Komponente vorgelegt. Ist diese Verbindung unter Normalbedingungen ein Feststoff, kann auf eine spezielle Füllvor-

richtung von Swaid/31/ zurückgegriffen werden. Nach dem druckfesten Verschließen des Autoklavs kann das gewünschte Gas über ein Dosierventil [DV in Abbildung 2.1] einkondensiert werden. Anschließend werden Temperatur und Druck so variiert, daß das Meßsystem homogen vorliegt. Im Homogenen werden mit Hilfe des Lambert Beer'schen Gesetzes (Gleichung 3.1) die integralen molaren Absorptionskoeffizienten im Kombinationsschwingungsbereich und im Bereich des 1. Overtons der CH-Streckschwingung bestimmt. Dieses Verfahren wird für alle Substanzen in Kohlendioxid und Monochlortrifluormethan bei verschiedenen Einwaagen, Temperaturen und Drücken wiederholt. Im Rahmen der Meßgenauigkeit sind die erhaltenen B^{λ} -Werte unabhängig von Temperatur, Druck und Konzentration.

Diese Kalibrierung des integralen molaren Absorptionskoeffizienten im Homogenen kann gemäß Gleichung 3.3 zur Bestimmung der Konzentration im Zweiphasengebiet genutzt werden. Das heterogene Gebiet wird über Druckerniedrigung bei konstanter Temperatur erreicht.

Dieses Vorgehen bei der Aufzeichnung von Spektren ist vorteilhaft, da so sämtliche systematischen Fehler kompensiert werden, denn sie treten sowohl bei der Kalibrierung wie bei der Konzentrationsbestimmung auf.

3.4 Fehlerdiskussion

Die Lage des gemessenen Zweiphasengebietes in der $p(x)$ -

Projektion hängt von 3 Faktoren ab:

- der Temperaturgenauigkeit - sie wurde in Kapitel 2 diskutiert und mit $\pm 0,2$ K angegeben,
- die Druckgenauigkeit - hier wurde in Kapitel 2 eine Ablesegenauigkeit für das Manometer von $\pm 0,05$ MPa und eine Hysterese des Trennsystems von $\pm 0,15$ MPa angegeben

Als drittes sind die Fehler der Konzentrationsbestimmung zu diskutieren. Wie bereits in Kapitel 3.3 ausgeführt wurde, sind systematische Fehler nicht zu erwarten. Der Fehler bei der Volumenkalibrierung (Kapitel 2) ist kleiner als 0,5%. Die Einwaage ist auf $\pm 0,1\%$ genau. Die integrierte Absorbanz eines Spektrums ist auf $\pm 0,8\%$ reproduzierbar. Diese Fehler summieren sich zum mittleren Gesamtfehler, den man bei der Bestimmung des integralen molaren Absorptionskoeffizienten B^λ machen kann.

Im Kombinationsbereich (schlechteres Signal/Rausch-Verhältnis) ergibt sich damit ein Fehler von 3,5% gegenüber 2% für den 1. Oberton der CH-Streckschwingung.

Unter Berücksichtigung des Fehlers bei der Schichtdickenbestimmung bei B^λ und der integrierten Absorbanz wird der mittlere Gesamtfehler bei der Konzentrationsbestimmung auf $\pm 3\%$ geschätzt.

Bei der Bestimmung der Monomerenkonzentration wird der molare integrale Absorptionskoeffizient $B^{\lambda*}$ zugrunde gelegt,

der durch Extrapolation einer Auftragung des scheinbaren integralen Absorptionskoeffizienten gegen die Gesamtalkoholkonzentration erhalten wird. Bei dieser Extrapolation ist der Fehler mindestens 5%, da keine lineare Abhängigkeit besteht.

Die B^{1*} -Werte sind zusätzlich mit Fehlern behaftet, da sie nach der Gerüstschrwingungskorrektur ($\approx 1\%$ Fehler) und der Aufaddition der beiden Rotamerenpeaks bzw. der integrierten Absorbanz erhalten werden ($\approx 2\%$ Fehler). Damit ergibt sich für den mittleren Fehler bei der Monomerenkonzentration ein Fehler von 8%.

Daß dieser Fehler nicht größer ist als bei Nickel/1/, liegt an der besseren elektronischen Aufarbeitung der Meßsignale. Während Nickel nur Monomerenbande bis zu einer maximalen Absorbanz von 1,4 in der angegebenen Genauigkeit aufarbeiten konnte, war hier eine Aufarbeitung von Signalstärken bis zu +3 noch im Rahmen der Fehlergrenze möglich.

4. Meßergebnisse

In der Tabelle 4.1 werden sämtliche Meßsubstanzen, ihre Lieferanten, die Reinheitsangaben und bei den Alkoholen und Alkanen die Reinstoffdaten bei Normaldruck angegeben.

Tabelle 4.1: Meßsubstanzen

Meßsubstanz	Lieferant	Reinheits- angabe (Lieferant)	Siedepkt. (bp) Schmelzpkt. (mp) (Hersteller- angabe)
3-Hexanol	Aldrich	99%	134,5-135,5 °C bp
3-Methyl-3 -pentanol	Aldrich	99%	12,3 °C bp
1-Octadecanol	Fluka	99%	57-58 °C mp
3-Methylhexan	Aldrich	99%	91 °C bp
3,3-Dimethyl- pentan	EGA-Chemie (Aldrich)	98-99%	86 °C bp
n-Octadecan	Merck	99,3%	28,18 °C mp
Kohlendioxid	Buse	99,9%	
Monochlortri- fluormethan	Messer- Griesheim	99%	

Die Reinheitsangaben für die Alkohole und Alkane wurden gaschromatographisch überprüft und die Herstellerangaben in allen Fällen bestätigt bzw. übertroffen. Der Wassergehalt der Alkohole wurde ebenfalls gaschromatographisch bestimmt. Er war stets kleiner als 0,2% zu Beginn der Messung nach

Öffnen der Flasche und erhöhte sich auf max. 1% bei 3-Hexanol nach dem Abschluß der Meßreihen. Da im Rahmen der Meßgenauigkeit das Verhältnis der Monomerenkonzentration zur Gesamtalkoholkonzentration trotz der Zunahme des Wassergehalts konstant blieb, wurde darauf verzichtet, die Alkohole ähnlich aufwendig zu trocknen wie bei Haarhaus/94/. Das eingesetzte Kohlendioxid wurde mit einer Oxisorb-Patrone der Firma Messer-Griesheim nachgereinigt und das Frigen 13 ohne weitere Nachreinigung eingesetzt.

Mit den Alkoholen und Gasen, die in Tabelle 4.1 aufgeführt sind, wurden die in Tabelle 4.2 zusammengefaßten Phasengleichgewichte untersucht.

Tabelle 4.2: Untersuchte Phasengleichgewichte

System	A	B	C
3-Hexanol + CO ₂	8-16	323-398	1g
3-Hexanol + CClF ₃	6-10	323-398	1g
3-Methyl-3-pentanol + CO ₂	8-16	323-382	1g
3-Methyl-3-pentanol + CClF ₃	5-9	323-382	1g
1-Octadecanol + CO ₂	10-54	323-402	sg/1g

A: Druckbereich [p/MPa]

B: Temperaturbereich [T/K]

C: Gleichgewichtstyp

Ferner wurden für die Korrektur der OH-Banden und zur Erstellung von Phasendiagrammen die Alkan-Systeme vermessen,

d.h. 3-Methylhexan und 3,3-Dimethylpentan in CO_2 sowie CClF_3 und n-Octadecan in CO_2 .

Somit ist es möglich, neben der Korrektur der OH-Banden auch die Löslichkeit der Alkohole in Vergleich zu den Alkanen zu diskutieren.

Die Meßergebnisse aller Systeme sind im Anhang tabelliert.

4.1 Bestimmung der Absorptionskoeffizienten

Sämtliche Alkohol- und Alkansysteme wurden im homogenen

Tabelle 4.3: B^λ/M in $\text{cm}^3 \text{ mol}^{-1}$ für den 1. Oberton der CH-Streckschwingung (10T) und für die Kombinationsschwingungen (KMB)

Substanz	CO_2		CClF_3	
	10T	KMB	10T	KMB
3-Hexanol	205,21	1026,34	207,68	1155,77
3-Methyl-3-pentanol	234,12	1305,44	236,44	1315,97
1-Octadecanol	235,21	1075,93	--	--
3-Methylhexan	302,66	1496,40	296,91	1446,51
3,3-Dimethylpentan	317,44	1571,47	303,55	1534,71
n-Octadecan	268,15	1164,54	--	--

vermessen, um die integralen molaren Absorptionskoeffizienten zu erhalten. Dazu wurde jedes System in verschiede-

nen Druck- und Temperaturbereichen und bei verschiedenen Einwaagen untersucht. Eine Abhängigkeit B^{λ}/M von einem der drei Parameter konnte nicht festgestellt werden.

Für die Bestimmung der integralen molaren Absorptionskoeffizienten der 1. Obertöne der OH-Streckschwingungen mußte anders vorgegangen werden. Hier wurden die scheinbaren Absorptionskoeffizienten $B^{\lambda*}$, wie sie nach Gleichung (4.1) berechnet wurden,

$$\frac{B^{\lambda*}}{M} = \frac{A_g}{c \cdot D} \quad (4.1)$$

A_g : halbe Gesamtfläche beider Monomerenpeaks

c : Gesamtalkoholkonzentration

D : optische Weglänge

gegen die Gesamtalkoholkonzentration in der Gasphase aufgetragen, die nach Gleichung (3.3) erhalten wurden.

Für den Absorptionskoeffizienten des monomeren Alkohols wurde auf die Gesamtalkoholkonzentration Null extrapoliert. Diese Vorgehensweise ist logisch, da bei einer Gesamtkonzentration Null der Monomerenanteil gegen ein Maximum strebt.

Abbildung 4.1 und 4.2, die die Ergebnisse der Extrapolation für die 3 Alkohole graphisch wiedergeben, verdeutlichen die Berechtigung dieser Annahme. Man erkennt eine ausgeprägte Abhängigkeit der scheinbaren integralen Absorptionskoeffizienten von der Gesamtkonzentration, von der Temperatur und zumindest beim 3-Hexanol auch von dem Lösungsmittel.

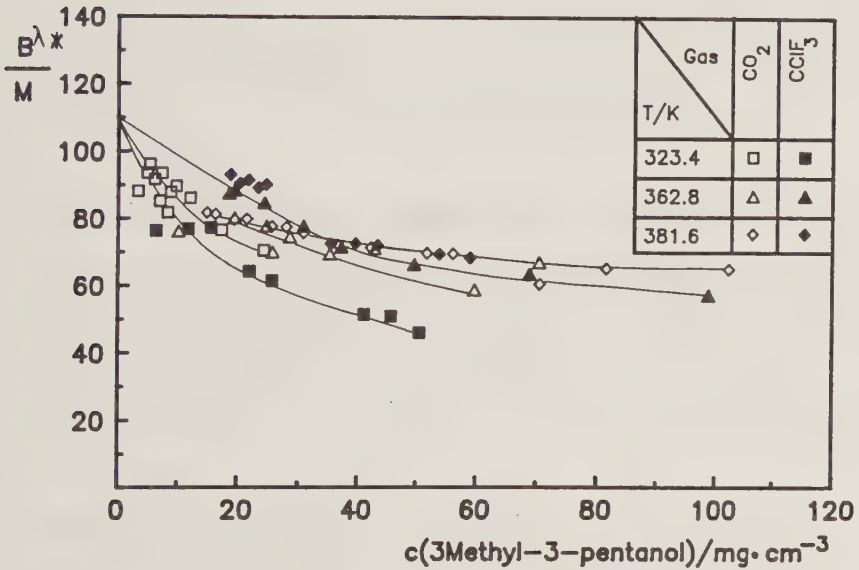
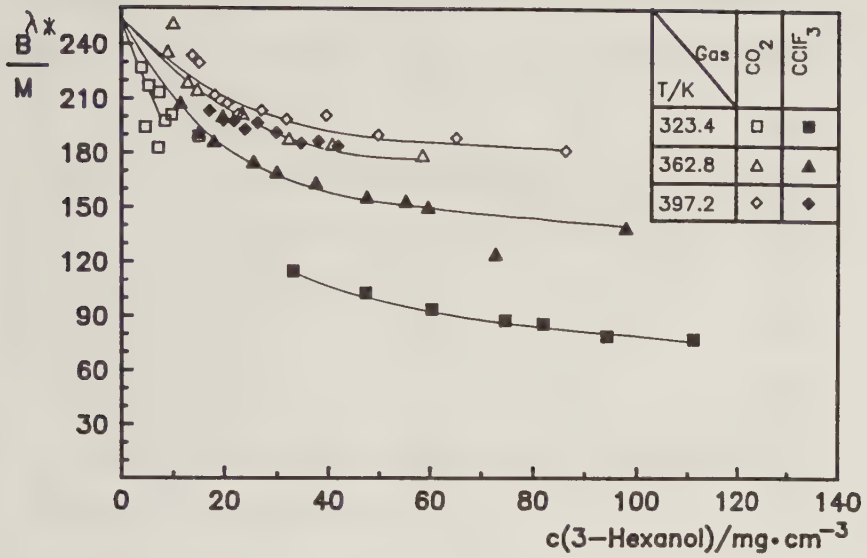


Abb. 4.1: Abhängigkeit des integralen molaren Absorptionskoeffizienten der monomeren OH-Bande von der Gesamtalkoholkonzentration in der Gasphase
oben: 3-Hexanol
unten: 3-Methyl-3-pentanol

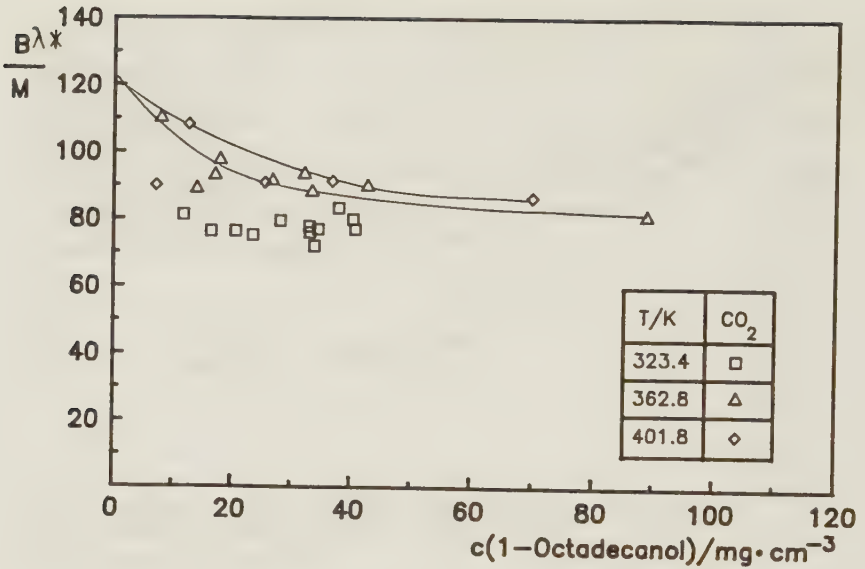


Abb. 4.2: Abhängigkeit des integralen molaren Absorptionskoeffizienten der monomeren OH-Bande von der Gesamtkonzentration an 1-Octadecanol in der Gasphase

Die $B\lambda^*$ -Werte sinken mit steigender Konzentration rasch auf niedrigere Werte ab. Diese Tendenz ist bei sehr kleinen Konzentrationen am ausgeprägtesten, während sich bei höheren Konzentrationen diese Tendenz nur noch schwach ausgeprägt fortsetzt. Die höchste Temperatur liefert immer die höchsten $B\lambda^*$ -Werte.

Bei 3-Hexanol in CClF_3 liegen die scheinbaren integralen Absorptionskoeffizienten insgesamt bei niedrigeren Werten, haben jedoch bei kleineren Konzentrationen eine stärkere Steigung. Es ist daher berechtigt, für einen Alkohol, in den

beiden verschiedenen Lösungsmittelgasen auf denselben $B^{\lambda*}$ -Wert, bei der Konzentration Null zu extrapolieren. Tabelle 4.4 faßt die Ergebnisse zusammen.

Tabelle 4.4: Integrale molare Absorptionskoeffizienten des Monomerenpeaks bei der Gesamtalkoholkonzentration Null

Alkohol	$B^{\lambda*}/M$
3-Hexanol	248 ± 10
3-Methyl-3-pentanol	110 ± 5
1-Octadecanol	123 ± 6

Mit Hilfe der in Tabelle 4.4 wiedergegebenen $B^{\lambda*}$ -Werte lassen sich die Monomerenkonzentrationen gemäß Gleichung (3.3) berechnen.

4.2 Das System 3-Hexanol + CO₂

In der Abbildung 4.3 ist eine halblogarithmische $p(\lg c)$ -Darstellung des Systems 3-Hexanol in CO₂ wiedergegeben. Man erkennt für die drei angegebenen Temperaturen jeweils ein Flüssig-Gas-Gleichgewicht mit uneingeschränkter Mischbarkeit bei hohem Druck.

Die Vorteile und Nachteile bei der spektroskopischen Untersuchung von Fluidphasengleichgewichten nach der analytischen Methode treten hier deutlich hervor. Man erkennt zum einen, daß im Bereich des kritischen Punktes keine Messungen

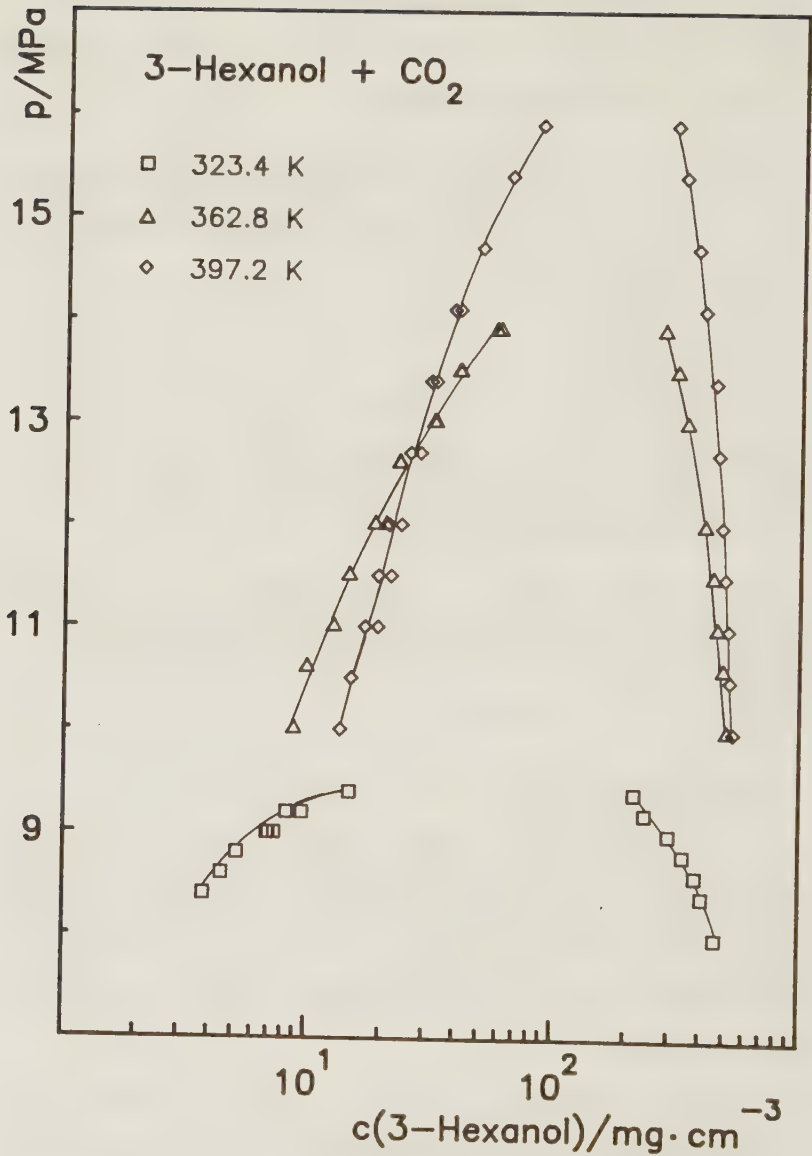


Abb. 4.3: p(lgc)-Diagramm von 3-Hexanol in CO₂
Gesamtkonzentration bei 3 Temperaturen

möglich sind. Erst wenn man deutlich in das Zweiphasengebiet eingetaucht ist, können die Gleichgewichtskonzentrationen der koexistierenden Phasen bestimmt werden, zu erkennen an dem Auseinanderklaffen der einzelnen Phasengrenzlinien. Wie weit diese Punkte im oberen Teil des heterogenen Gebietes auseinanderliegen, hängt darüber hinaus von der Steilheit der lg-Kurven ab und von der Kinetik der Bildung des Zweiphasengebietes.

Sind, wie bei der 323,4 K-Isotherme die Steigungen der beiden Gleichgewichtskonzentrationslinien relativ flach, so reagiert das System äußerst empfindlich auf eine Druckvariation nach Eintritt in das Zweiphasengebiet. Die Konzentrationen der Gasphase und der flüssigen Phase liegen unmittelbar nach dem Übergang in das Zweiphasengebiet weit auseinander.

Hat man Schwierigkeiten mit der Phasenseparierung beim Übergang in das heterogene Zustandsgebiet, so erschweren sich die Aufnahmebedingungen weiter. Diese Schwierigkeiten beim 3-Hexanol und 3-Methyl-3-pentanol sollen kurz erläutert werden.

Wie bei der Beschreibung des Meßautoklaven in Kapitel 2 angedeutet, befindet sich im Autoklaven in Höhe des oberen Fensterpaares am Rührer ein Bügel, der während der Messung durch Aufgabe einer Gleichspannung aus dem Lichtstrahl gedreht wird, um eine möglichst einwandfreie Aufnahme zu ge-

währleisten. Beim Eintritt ins Zweiphasengebiet beobachtet man eine starke Änderung der Absorbanz. Am oberen Fenster entwickelt sich die Gasphase, die Absorbanz sinkt stark ab. Am unteren Fenster erhöht sie sich auf sehr hohe Werte, da sich die flüssige Phase bildet. Normalerweise variiert man den Druck unter Rühren und beobachtet am unteren Fenster den Übergang in das Zweiphasengebiet, d.h. den starken Anstieg der Absorbanz. Vermißt man anschließend ein Spektrum am oberen Fenster, müßte man wesentlich kleinere Peaks finden. Anders im 3-Hexanol/ CO_2 -System bei 323,4 K. Auch am oberen Fenster wird eine Absorbanz gemessen, die eher zu einer flüssigen Phase passen würde. Die Absorbanz ist auch hier stark erhöht. Folgende einleuchtende Erklärung wurde gefunden./95/

Am kritischen Punkt geht die Oberflächenspannung gegen Null. Nähert man sich nun dem Zweiphasengebiet vom Homogenen, so baut sich relativ schnell eine deutliche Oberflächenspannung auf. Diese Oberflächenspannung der Lösung, die sicherlich immer noch weit unter ihrer normalen Oberflächenspannung liegt, kann zum Ausbilden von feinsten Tröpfchen führen, die sich, wie beim 3-Hexanol/ CO_2 bei 323,4 K geschehen, aufgrund der günstigen Form des Bügels am Rührer, im oberen Fensterbereich absetzen und so die große Absorbanz verursachen. Ferner ist in diesem Druckbereich und bei dieser Temperatur in CO_2 die Möglichkeit barotroper Effekte gegeben, d.h. der Dichteunterschied der sich bildenden Phasen kann sehr gering sein, so daß sich Tröpfchen am Bügel des Rührers absetzen

können.

Für diese Annahmen spricht, daß bei einer Absenkung des Drucks dieses Phänomen verschwand, offensichtlich aggregieren die Bläschen, und bei einem erneuten Druckaufbau auf den ursprünglichen Wert konnten keine erhöhten B^{λ} -Werte mehr gemessen werden.

Den Vorteil der spektroskopischen Methode erkennt man an dem weiten Konzentrationsbereich, der über sie zugänglich ist.

Oberhalb einer 3-Hexanolkonzentration von 28 mg cm^{-3} zeigt sich ein typisches, von der Lösungsmitteldichte abhängiges Lösungsverhalten; mit steigender Temperatur nimmt die Löslichkeit bei konstantem Druck ab. Unterhalb dieser Konzentration kehrt sich das Verhalten um, jetzt löst sich der Alkohol bei konstantem Druck mit steigender Temperatur besser.

Abbildung 4.4 und 4.5 zeigen die Auftragungen der Gesamt-, Monomeren- und Assoziatkonzentration für die jeweiligen Temperaturen. Wie man auf der Gasseite erkennt, liegt bei gegebener Gesamtkonzentration das 3-Hexanol überwiegend monomer vor. Der Verlauf der Monomerenkonzentration ist dabei bei allen drei Temperaturen vergleichbar. Bei niedrigen Drücken fällt die Monomerenkonzentration fast mit der Gesamtkonzentration zusammen und geht etwas zurück bei höheren Drücken. Damit ergibt sich, daß die Zunahme der Asso-

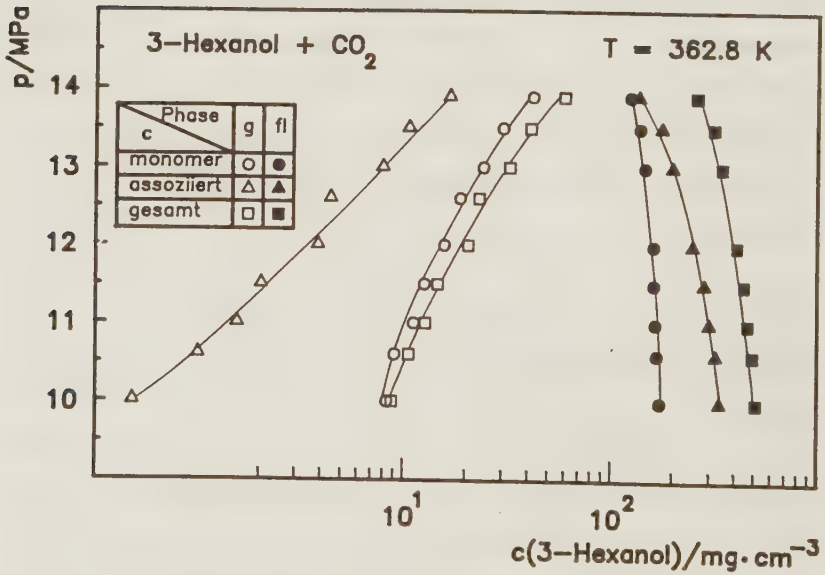
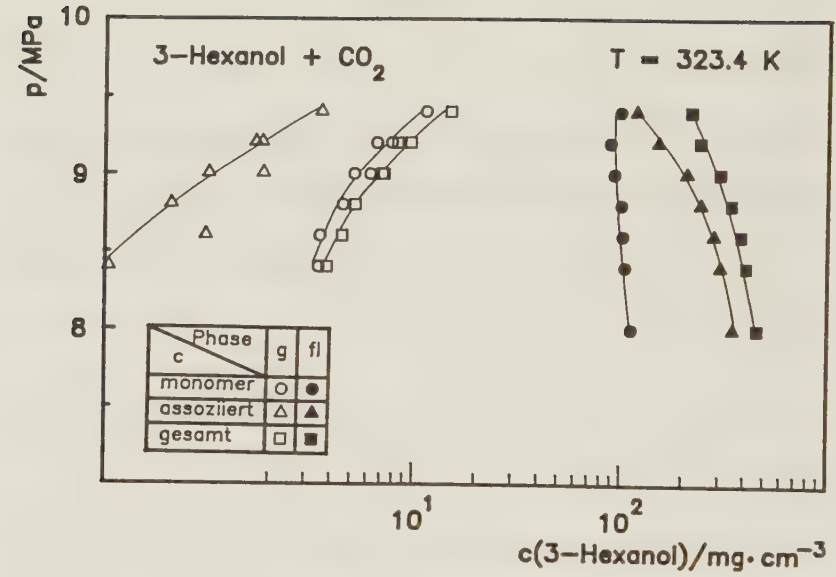


Abb. 4.4: p(lgc)-Diagramm von 3-Hexanol in CO₂

Gesamt-, Monomer-, Assoziatkonzentration

oben: 323,4 K unten: 362,8 K

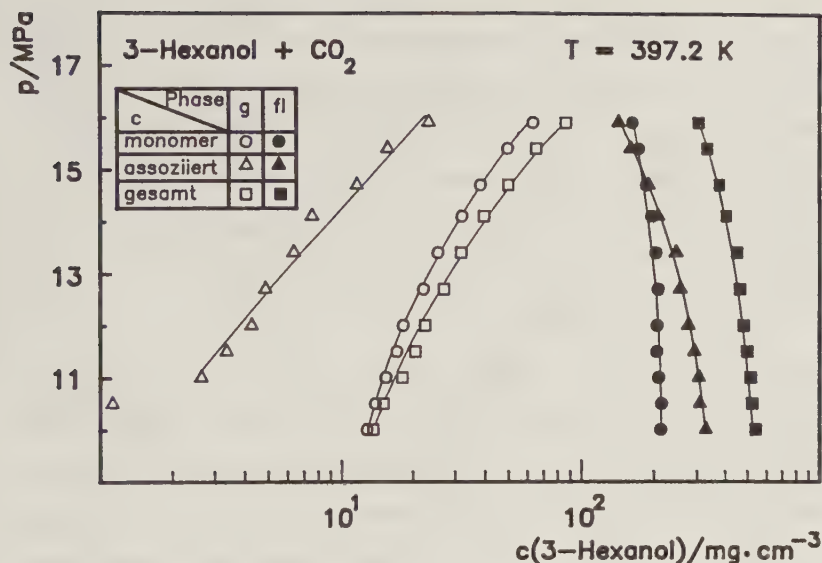


Abb. 4.5: $p(\lg c)$ -Diagramm von 3-Hexanol in CO_2 bei 397,2 K
Gesamt-, Monomer-, Assoziatkonzentration

ziatkonzentration mit dem Druck bei den jeweiligen Temperaturen flacher verläuft als die der Gesamt- und Monomerenkonzentration.

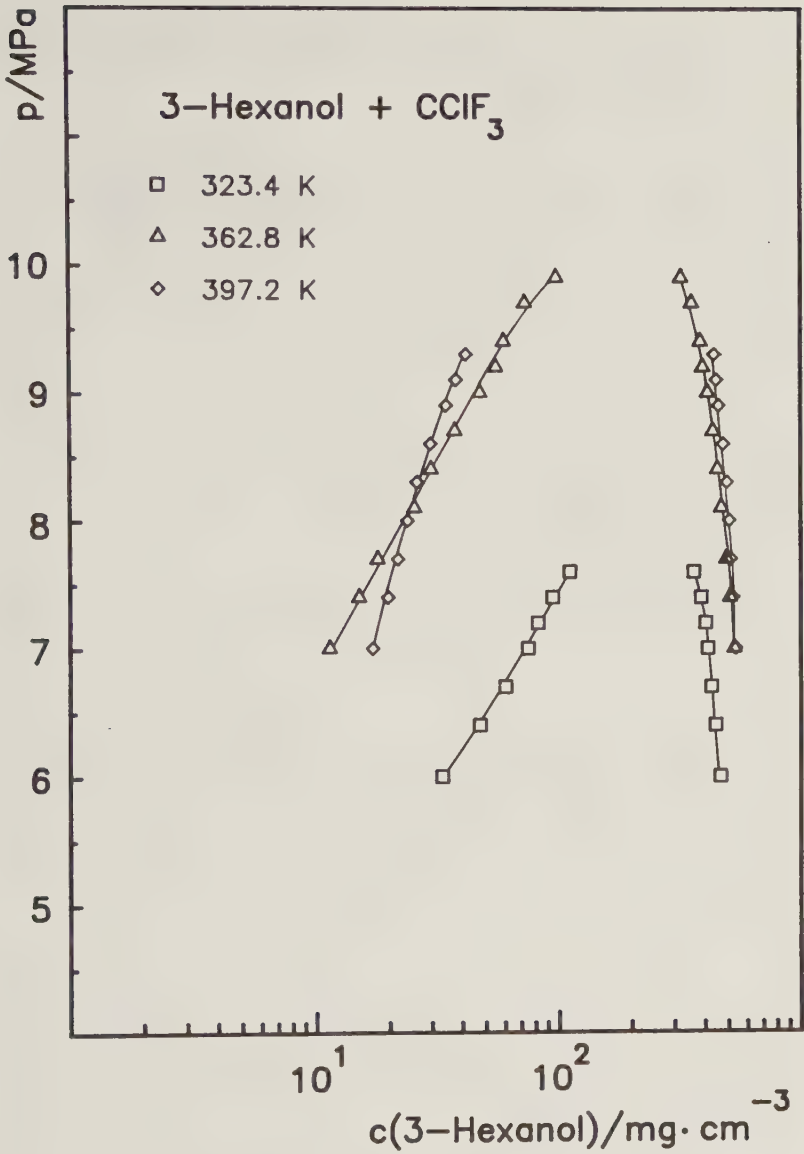
Auf der Flüssigkeitsseite sieht die Situation ähnlich aus. Wieder ist der Verlauf von Gesamt- und Monomerenkonzentration fast parallel, nur ist die Differenz zwischen diesen beiden Kurven größer. Zwischen der Monomeren- und Gesamtkonzentration verläuft die Assoziatkonzentration. Sie geht jedoch teilweise mit steigendem Druck stark zurück. Dies führt dazu, daß bei 362,8 K und 14 MPa die Assoziatkonzen-

tration fast auf die Monomerenkonzentration zurückgeht. Bei der 397,2 K-Isotherme schneidet die Auftragung der Assoziationskonzentration die der Monomerenkonzentration bei 15 MPa. Oberhalb dieses Drucks liegen auch in der flüssigen Phase überwiegend Monomere vor.

4.3 Das System 3-Hexanol + CClF_3

Abbildung 4.6 zeigt das $p(\text{lgc})$ -Diagramm für das System 3-Hexanol + CClF_3 . Es werden erneut bei denselben Temperaturen wie im CO_2 -System die Phasengrenzkonzentrationen vermessen, obwohl bei 397,2 K das Zweiphasengebiet aus den im folgenden erläuterten Gründen nicht mehr ausreichend weit geschlossen werden konnte.

Grund für diesen Umstand ist, daß das Zweiphasengebiet, vom Homogenen kommend, jeweils über Druckerniedrigung erreicht wird. Reichte dafür eine Druckreduktion über die Zurücknahme der Spindelpresse und entsprechende Anhebung des Trennsystems nicht aus, was immer der Fall war, so mußte der Druck weiter reduziert werden, indem über das Dosierventil [VE in Abbildung 2.1] Gas abgeblasen wurde. Bei diesem Verfahren reißt man natürlich Alkohol mit. Seine Konzentration kann im Autoklaven so niedrig werden, daß sich beim Eintritt ins Zweiphasengebiet zu wenig flüssige Phase bildet. Man beobachtet einen Meniskus am unteren Fenster. Erst bei weiterer Druckerniedrigung bildet sich ausreichend flüssige Phase. Das Flüssig-Gas-Gleichgewicht kann auch dann noch an beiden Fensterpaaren vermessen werden. Um die Vergleichsmöglichkei-



ten zwischen den einzelnen Systemen möglichst groß zu halten, wurde aber darauf verzichtet, die obere Temperatur weiter zurückzunehmen.

Die Gesamtsituation ist sonst dem System 3-Hexanol in CO_2 vergleichbar. Erneut liegt bei allen Temperaturen ein lg-Gleichgewicht vor, nur ist dieses Mal das heterogene Gebiet bei 323,4 K deutlich schmaler, die p(c)-Isotherme verläuft steiler als im CO_2 . Bei allen drei Temperaturen liegt das Zweiphasengebiet ungefähr 3 MPa tiefer. Erneut schneiden sich die Isothermen oberhalb von 28 mg cm^{-3} , jetzt jedoch bei 8,2 gegenüber 12,8 MPa in CO_2 .

Abbildung 4.7 und 4.8 zeigen die p(lgc)-Diagramme für die Gesamt-, Monomeren- und Assoziatkonzentration bei den 3 Temperaturen.

Bei 323,4 K liegt 3-Hexanol in der Gasphase überraschend vorwiegend assoziiert vor. Schon bei dem niedrigsten Druck und der niedrigsten Gesamtkonzentration liegt mehr Assoziat als Monomer vor. Mit steigendem Druck und steigender Konzentration gewinnt das Assoziat immer deutlicher an Übergewicht. Bei den höheren Temperaturen ist alles wieder wie erwartet. In der Gasphase ist die Monomerenkonzentration höher als die Assoziatkonzentration und mit steigender Temperatur geht der Assoziatanteil weiter zurück. Bei 362,8 K zeigt die Monomerenkonzentration den geringsten Druckeinfluß, so daß bei 10 MPa die Assoziatkonzentration sie fast eingeholt hat. Bei 397,2 K laufen alle drei Konzentrations-

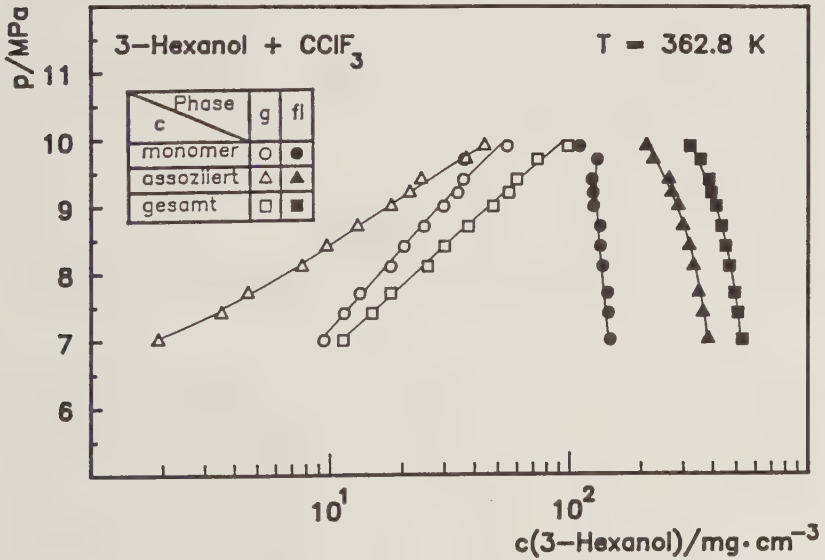
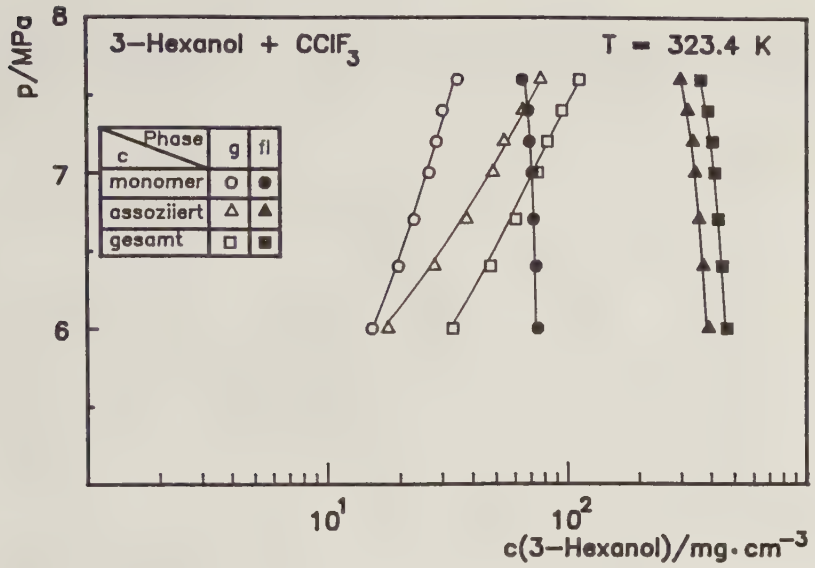


Abb. 4.7: $p(lgc)$ -Diagramm von 3-Hexanol in CClF_3
 Gesamt-, Monomer-, Assoziatkonzentration
 oben: 323,4 K unten: 362,8 K

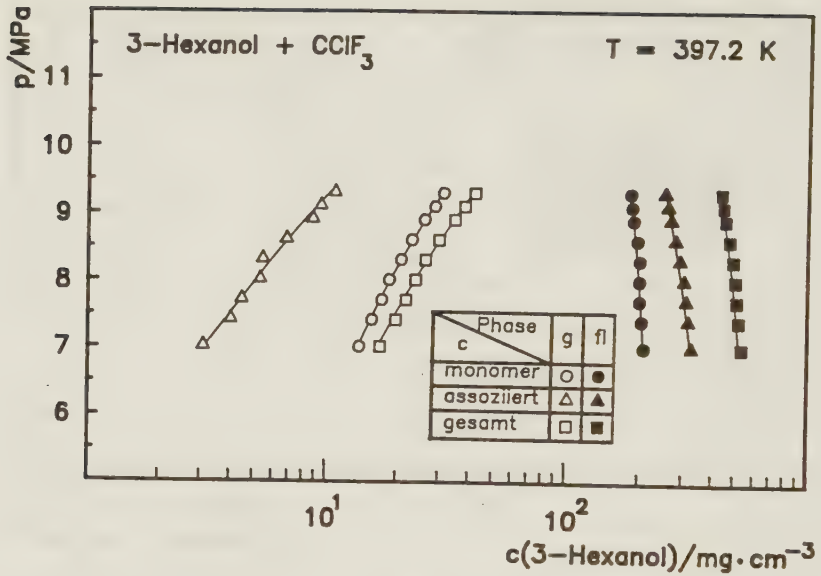


Abb. 4.8: $p(\lg c)$ -Diagramm von 3-Hexanol in CClF_3 bei 397,2 K
Gesamt-, Monomer-, Assoziatkonzentration

kurven in der Gasphase parallel, mit einem starken Übergewicht der Monomerenkonzentration im gesamten Druckbereich.

In der flüssigen Phase ist das Assoziat in allen Druckbereichen und bei allen Temperaturen die dominierende Spezies. Auffallend ist aber, daß bei 323,4 K die Monomerenkonzentration so weit zurückgedrängt ist, daß sie oberhalb von 7 MPa unter der Gesamtkonzentration der Gasphase liegt, bei 7,5 MPa die dortige Assoziatkonzentration erreicht und bei 7,8 MPa noch unter dieser liegt.

Bei 362,8 K ist der Druckeinfluß auf die Monomerenkonzentration am geringsten, und da sie auch relativ höher ist als bei 323,4 K, kann sie gegenüber der Assoziatkonzentration an Bedeutung gewinnen. Bei 397,2 K laufen auch in der flüssigen Phase alle Kurven parallel.

4.4 Das System 3-Methyl-3-pentanol + CO₂

In den beiden folgenden Unterkapiteln soll auf Systeme mit verzweigten Alkoholen eingegangen werden.

Zuerst zum 3-Methyl-3-pentanol in CO₂ (siehe Abbildung 4.9). Es fällt auf, daß dieses System, von seinen Phasengleichgewichten her, eine auffallende Ähnlichkeit mit dem 3-Hexanol /CO₂-Diagramm aufweist. Erneut ist die 323,4 K-Isotherme flach gegenüber den Isothermen bei höherer Temperatur. Wieder verlagert sich der kritische Punkt mit steigender Temperatur zu höheren Konzentrationen und Drücken. Auch die Isothermen schneiden sich wiederum bei einer Konzentration von ca. 28 mg cm⁻³. Allerdings hat die Löslichkeit etwas zugenommen. Bei 323,4 K und 362,8 K liegen die Zweiphasengebiete bei etwas (0,2-0,5 MPa) tieferen Drücken, und die höchste Temperatur mußte mit 381,6 K aus den in Kapitel 4.3 erläuterten Gründen weiter zurückgenommen werden. Trotzdem ist die Löslichkeit, gegenüber der 397,2 K-Isotherme im 3-Hexanol-System, gestiegen. Das heterogene Gebiet erreicht sein Maximum bei $\approx 15,5$ MPa gegenüber 16,5 MPa.

Bei der Phasenseparierung bei 323,4 K traten die gleichen Schwierigkeiten wie im 3-Hexanol-System auf.

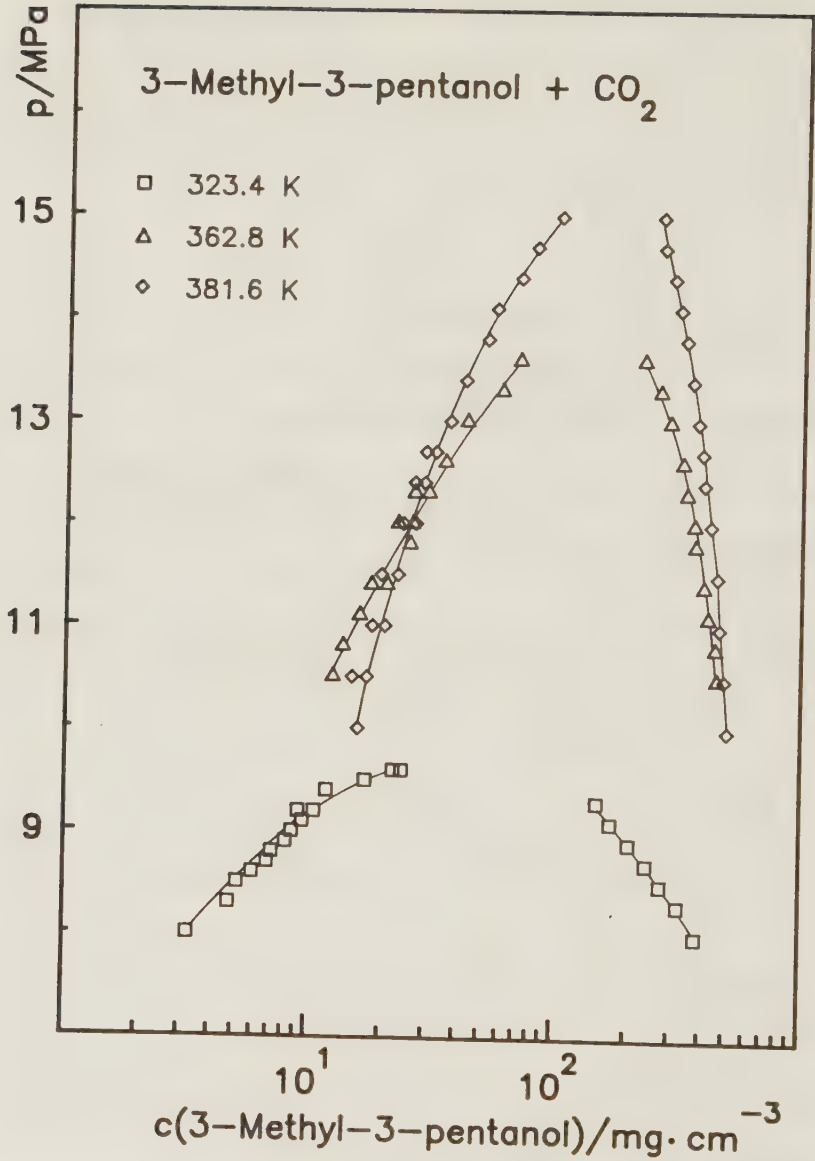


Abb. 4.9: $p(lgc)$ -Diagramm von 3-Methyl-3-pentanol in CO₂
Gesamtkonzentration bei 3 Temperaturen

Die Verhältnisse Monomer-, Assoziat-, Gesamtkonzentration werden anhand der Abbildungen 4.10 und 4.11 diskutiert. Zuerst zur Gasphase. Die Monomerenkonzentration überwiegt bei allen drei Temperaturen die der Assoziat- und Gesamtkonzentration. Bei 323,4 K entwickeln sich alle drei Konzentrationen gleichsinnig, sie laufen mit steigendem Druck nahezu parallel zu höheren Werten. Bei 362,8 K gewinnen die Assoziat- und Gesamtkonzentration etwas an Bedeutung. Während bei 11,5 MPa die Monomerenkonzentration noch nahe bei der Gesamtkonzentration liegt, ist sie bei 13,5 MPa praktisch auf die Mitte zwischen Assoziat- und Gesamtkonzentration zurückgegangen. Diese Tendenz setzt sich bei 381,6 K verstärkt fort. Bei 10 MPa liegt fast alles monomer vor, mit steigendem Druck nähert sich aber allmählich die Monomerenkonzentration der Assoziatkonzentration.

Interessant ist die Entwicklung in der flüssigen Phase. Schon bei 323,4 K geht die Assoziation mit steigendem Druck soweit zurück, daß sie bei 9,5 MPa den gleichen Konzentrationswert hat wie die Monomeren. Bei 362,8 K überwiegt die Monomerenkonzentration ganz leicht bei den höchsten Drücken, und bei 381,6 K ist schon bei ca. 14 MPa der Assoziatkonzentrationswert erreicht, bis 15,5 MPa überwiegen dann die Monomeren.

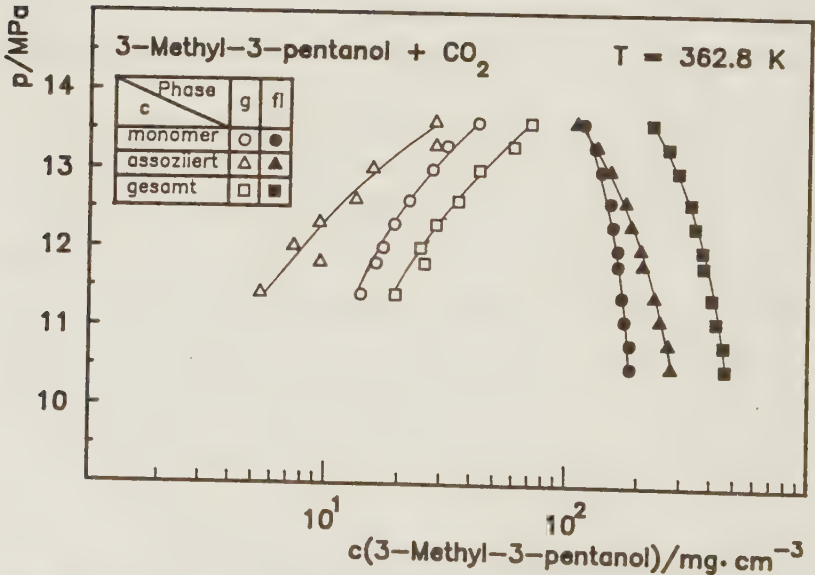
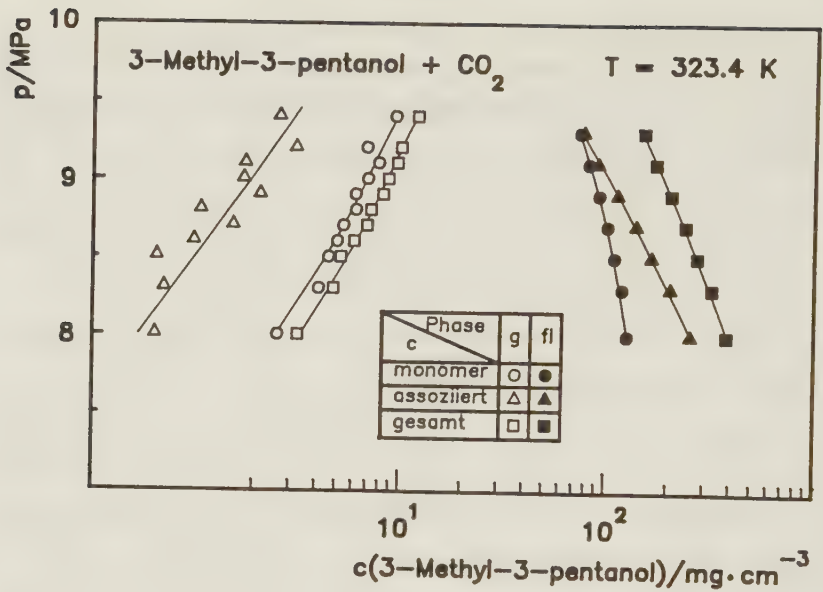


Abb. 4.10: p(lgc)-Diagramm von 3-Methyl-3-pentanol in CO₂
 Gesamt-, Monomer-, Assoziatkonzentration
 oben: 323,4 K unten: 362,8 K

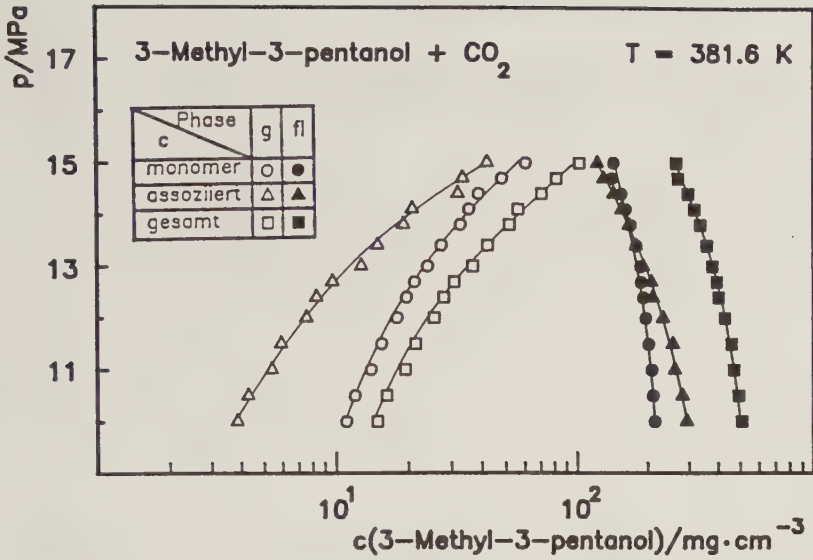


Abb. 4.11: p(lgc)-Diagramm von 3-Methyl-3-pentanol in CO₂
bei 381,6 K
Gesamt-, Monomer-, Assoziatkonzentration

4.5 Das System 3-Methyl-3-pentanol + CClF_3

Wechselt man das Lösungsmittelgas und geht zum Frigen über, so beobachtet man nach wie vor ein Flüssig-Gas-Gleichgewicht bei den drei untersuchten Temperaturen mit unbeschränkter Mischbarkeit bei hohen Drücken (Abb. 4.12). Die Tendenz ist die gleiche wie bei dem 3-Hexanol-System beim Wechsel von CO_2 auf CClF_3 . Die Löslichkeit nimmt zu. Sämtliche Isothermen liegen unter 10 MPa, wobei auffällt, daß das Zweiphasengebiet bei 323,4 K nach wie vor einen flach verlaufenden Gasast aufweist und sich schon bei 6 MPa schließt.

Bei dem 3-Hexanol/ CClF_3 -System laufen dagegen die $p(c)$ -Isothermen bei 323,4 K etwas steiler, so daß auch im Vergleich zu den höheren Isothermen die Zweiphasengebiete sich etwas annäherten. Hier ergibt sich also, von der relativen Lage der Maxima her gesehen, fast das gleiche Bild wie im 3-Methyl-3-pentanol/ CO_2 -System.

Die $p(c)$ -Isothermen bei 381,6 K und 362,8 K schneiden sich bei einer Konzentration von ca. 21 mg cm^{-3} .

Für die 323,4 K-Isotherme muß man an dieser Stelle noch einmal die Hysterese des Trennsystems diskutieren. Man sieht beim Gas- wie beim Flüssigkeitsast jeweils zwei Meßpunkte bei demselben Druck. Besonders in der Gasphase unterscheiden sich die berechneten Konzentrationen deutlich. Dieses ist auf die Hysterese des Trennsystems zurückzuführen. Wie in Kapitel 2 sgeführt, weist das Trennsystem eine maximale

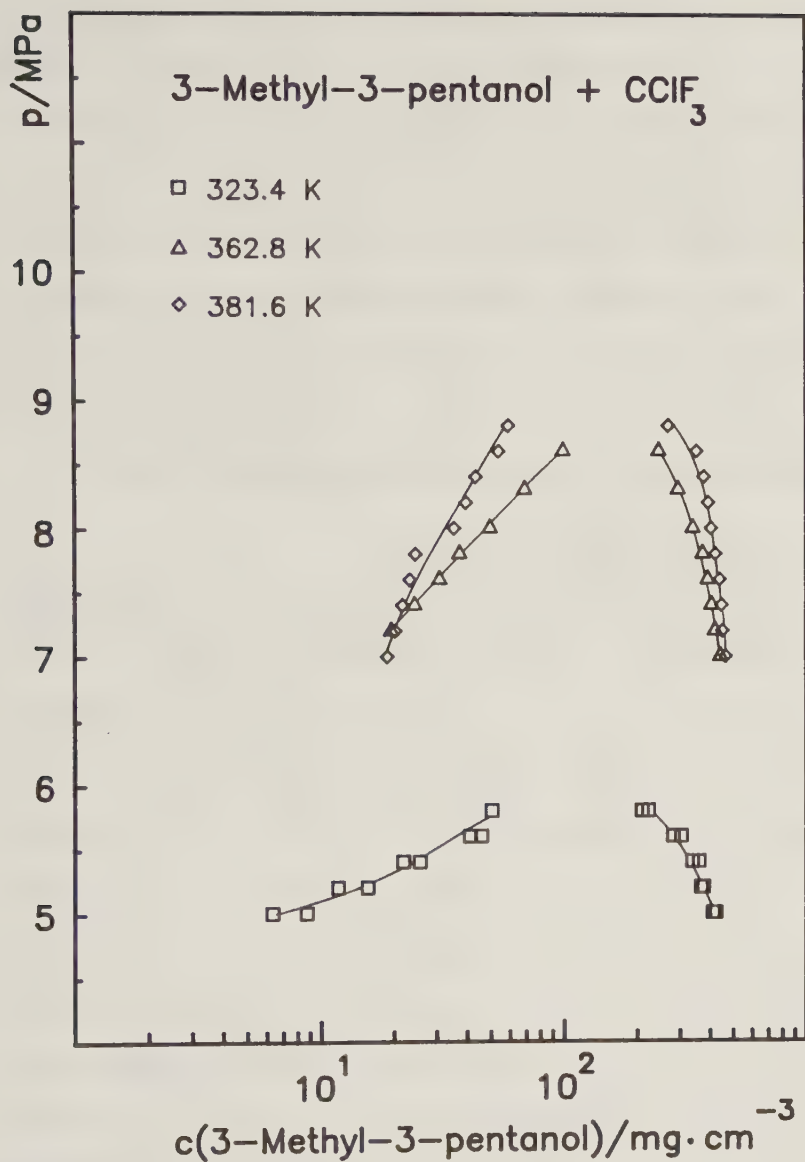


Abb. 4.12: $p(\lg c)$ -Diagramm von 3-Methyl-3-pentanol in CClF_3
 Gesamtkonzentration bei 3 Temperaturen

Hysteresese von 0,20 MPa auf. Die Ablesegenauigkeit am Manometer bis 100 MPa beträgt 0,05 MPa. Dies bedeutet bei der Druckbestimmung eine maximale Unsicherheit von 0,25 MPa. Dieser Fehler im Druck beeinflusst natürlich auch die Konzentrationsbestimmung. Besonders in einem Fall wie hier ist eine Unsicherheit von dieser Größenordnung gravierend. So ist bei 5 MPa der Fehler der Druckbestimmung schon 5%, dagegen bei 10 MPa nur 2,5%. Bleibt als Folgerung für die Zukunft, entweder einen anderen Autoklaven für Tiefdruckmessungen zu konstruieren, oder auf Systeme zurückzugreifen, die keine so tiefliegenden Entmischungsgebiete haben.

Trotz dieser Unsicherheit bei der 323,4 K-Isotherme kann man die Assoziatentwicklung bei allen Temperaturen diskutieren (Abbildung 4.13 und 4.14). Besonders die Situation in der Gasphase ist interessant. Bei der tiefsten Temperatur wird die Monomerenkonzentration kleiner als die der Assoziat. Bei 5,6 MPa schneiden sich die beiden Konzentrationen. Oberhalb dieses Drucks überwiegt das Assoziat auch in der Gasphase. Beim 3-Hexanol/ CClF_3 -System war bei der gleichen Isotherme über den ganzen Druckbereich das Assoziat dominierend. Bei der mittleren Isotherme beobachtet man die normalen Verhältnisse in der Gasphase. Die Monomerenkonzentration überwiegt, entfernt sich aber auch hier mit steigendem Druck von der Gesamtkonzentration und erreicht bei 8,6 MPa den gleichen Wert wie die stetig wachsende Assoziatkonzentration. Bei der 381,6 K-Isotherme ist der Verlauf ähnlich wie bei 362,8 K. Mit steigendem Druck nimmt die Monomerenkonzentration

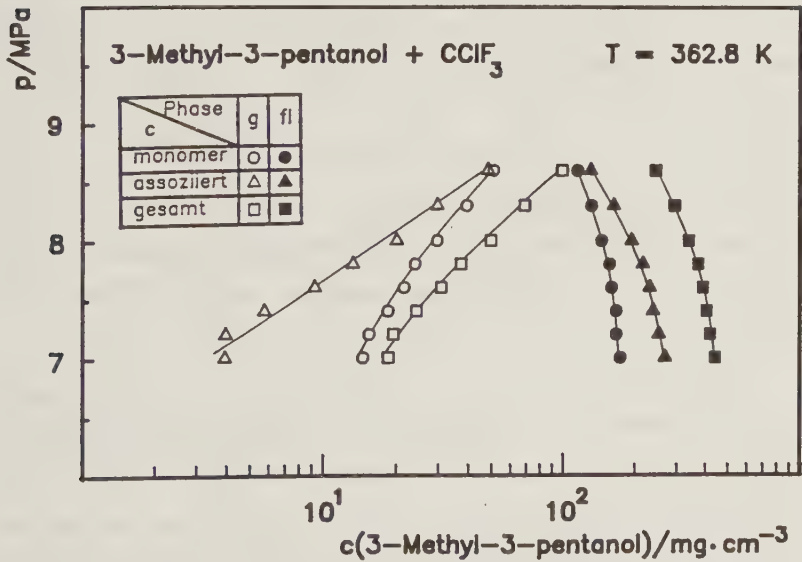
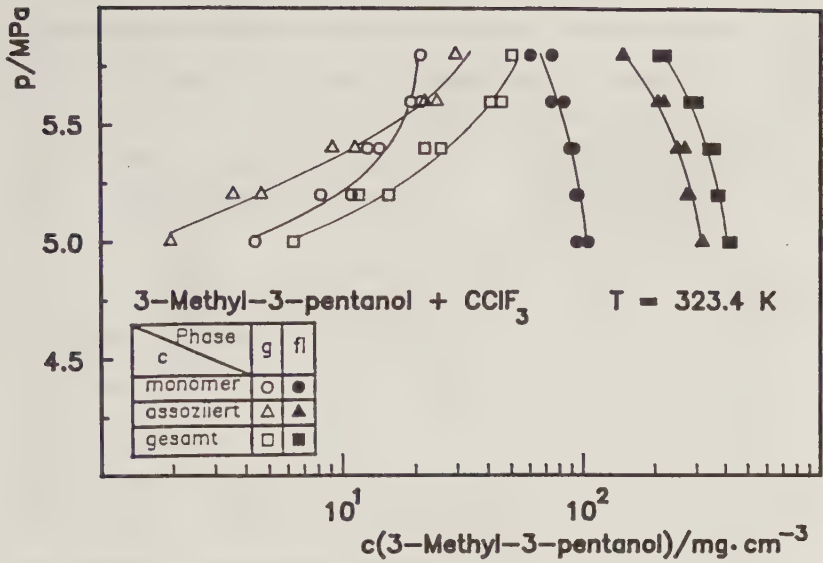


Abb. 4.13: $p(\lg c)$ -Diagramm von 3-Methyl-3-pentanol in CClF_3

Gesamt-, Monomer-, Assoziatkonzentration

oben: 323,4 K unten: 362,8 K

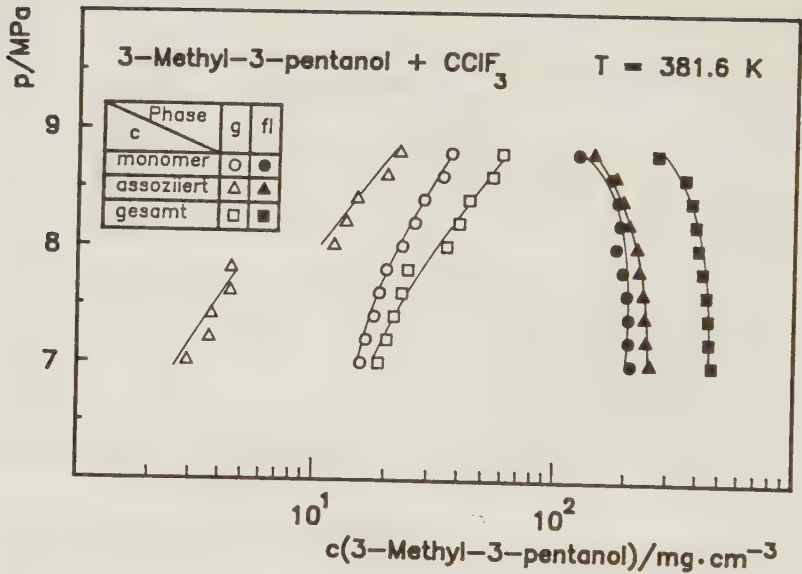


Abb. 4.14: $p(\text{lg}c)$ -Diagramm von 3-Methyl-3-pentanol in CClF_3 bei 381,6 K

Gesamt-, Monomer-, Assoziatkonzentration

tration etwas an Gewicht ab, sie läuft von der Gesamtkonzentration weg. Die Assoziatkonzentration steigt am stärksten an.

In Abbildung 4.14 kann man deutlich die Empfindlichkeit des gewählten Auswerteverfahrens erkennen. Bei der Erstellung des Phasendiagramms zeigt die Konzentrationsbestimmung der Gasphase keinen kontinuierlichen Verlauf. Aufgrund einer ungenauen Arbeitsweise, wahrscheinlich hatte sich das stoffliche Gleichgewicht noch nicht eingestellt, weist der Ge-

samtkonzentrationsverlauf zwischen 6,8 und 7,8 MPa eine geringere Steigung auf als zwischen 7,8 und 8,8 MPa. Dieser Fehler trifft bei der Differenzbildung Gesamt- minus Monomerenkonzentration zur Bestimmung des Assoziatgehalts überdeutlich hervor.

Zu der flüssigen Phase sei angemerkt, daß mit steigender Temperatur die Assoziate abnehmen. Bei 323,4 K ist die Monomerenkonzentration zuvor mit Abstand die kleinste, gewinnt aber mit steigendem Druck stetig an Bedeutung. Bei 362,8 K ist der Rückgang der Assoziate mit dem Druck noch ausgeprägter. Bei 381,6 K haben die Monomeren und die Assoziate fast die gleichen Konzentrationen. Oberhalb von 8,2 MPa sind sie innerhalb der Meßgenauigkeit gleich.

4.6 Das System 1-Octadecanol + CO₂

Wie schon bei der Behandlung der Monomerenbande in Kapitel 3.2.3.1 erwähnt, wurde im Rahmen dieser Arbeit nicht nur anhand der Systeme aus Kapitel 4.2-4.5 der Einfluß der Kettenverzweigung auf die Löslichkeit und die Assoziation genauer untersucht, sondern auch mit dem System 1-Octadecanol in CO₂ der Einfluß der Kettenlänge.

Dieses System, welches noch mit dem Cary 17H vermessen wurde, stellte die größte Herausforderung an die Meßapparatur. Das Einwiegen des Feststoffes erwies sich als ziemlich kompliziert, und nach jeder Meßreihe mußte der Autoklav mit

einer Spezialvorrichtung von Swaid/31/ 2 Wochen lang gespült werden, um die Grundlinienkorrektur für das Cary 17H vornehmen zu können. Darüber hinaus lag der Druckbereich deutlich über dem der Hexanol-Isomere wie Abbildung 4.15 zeigt. Zwar wurde auch hier bei drei verschiedenen Temperaturen nur das einfachste Phasengleichgewicht, flüssig-Gas, gefunden. Allerdings war es meßtechnisch ausgesprochen schwierig, das Phasengleichgewicht bei 323,4 K zu vermessen, da die kritische Kurve hier auf die Schmelzdruckkurve des Octadecanol traf. Während also bei 362,8 K und 402,0 K das Zweiphasengebiet eines lg-Gleichgewichts gefunden wurde, konnte man bei 323,4 K nicht die erwartete ll-Entmischung finden, sondern nur ein sg-Gleichgewicht beobachten.

Die Zweiphasengebiete zeigten im Vergleich zu den Hexanol-Isomeren nur eine kleine Druckabhängigkeit der Konzentration auf der Flüssigkeitsseite. Die Gasäste verliefen bei den beiden höheren Isothermen relativ flach und überschnitten sich nicht. Die Zweiphasengebiete sind also deutlich unsymmetrischer als bei den Hexanol-Isomeren.

Bei 323,4 K trat ein anderer Verlauf des Gasastes auf. Er stieg gleich von niedrigen Konzentrationen mit einer deutlichen Krümmung zu höheren Drücken an und erreichte bei 40 mg cm⁻³ seinen Scheitelpunkt. Dieser Verlauf ließ den Übergang von einem lg in ein ll-Phasengleichgewicht vermuten. Stattdessen wurde oberhalb von 30 MPa ein sg-Gleichgewicht gefunden, das bis 54 MPa weiterverfolgt wurde.

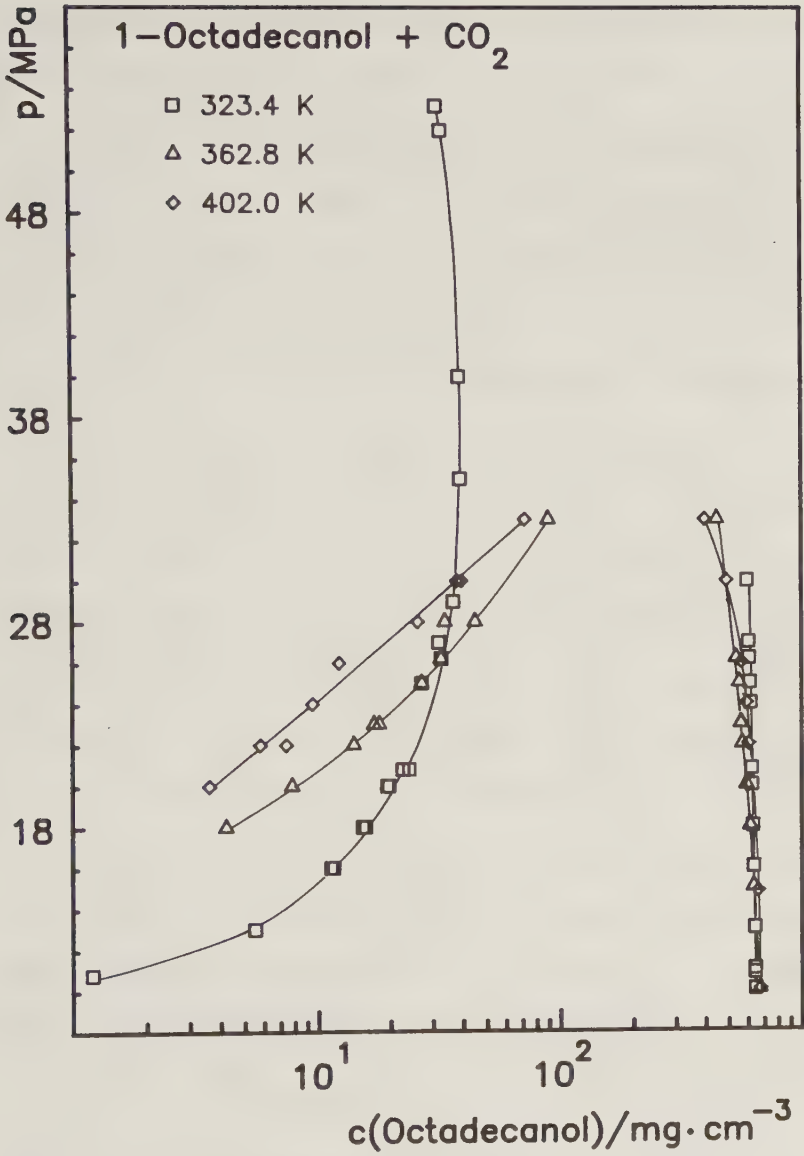


Abb. 4.15: p(lgc)-Diagramm von 1-Octadecanol in CO₂
Gesamtkonzentration bei 3 Temperaturen

Die Aufzeichnung dieses Gleichgewichts war sehr zeitaufwendig und schwierig. Die Gleichgewichtseinstellung war nur ohne Rühren möglich, teilweise konnte erst nach mehr als einem Tag Wartezeit ein Spektrum aufgenommen werden, da sich immer wieder Kristalle vor den Fenstern absetzten (kühlste Stelle) bzw. im Augenblick der Aufnahme aufgrund von Konvektionen bewegten. Das Ergebnis ist das Phasendiagramm eines Alkohols, wie es aus der Literatur in diesem Temperatur- und Druckbereich nicht bekannt ist.

Zur Diskussion der Assoziatverhältnisse wird auf die Abb. 4.16 und 4.17 verwiesen. Der Gasast in 4.16 bis hinauf zu 54 MPa zeigt einen kontinuierlichen Verlauf, obwohl die flüssige Phase oberhalb von 30 MPa wegfällt. Vielleicht kann man das mit den Verhältnissen in der flüssigen Phase erklären. Die Gesamtkonzentration ist sehr hoch, sie zeigt, wie auch die beiden anderen Konzentrationen, praktisch keine Abhängigkeit vom Druck. Fast alles liegt assoziiert vor.

Während die jeweiligen Konzentrationen in der gasförmigen und flüssigen Phase bei 323,4 K nahezu gleichsinnig entwickeln, ist der Verlauf bei den anderen Isothermen etwas anders. Bei 362,8 K geht die Monomerenkonzentration in der Gasphase auf Kosten der Assoziatbildung zurück, ist aber, wie bei 401,8 K, die eindeutig dominierende.

In der flüssigen Phase zeigt bei 362,8 K der Monomerenanteil praktisch keine Druckabhängigkeit, während der Rückgang der

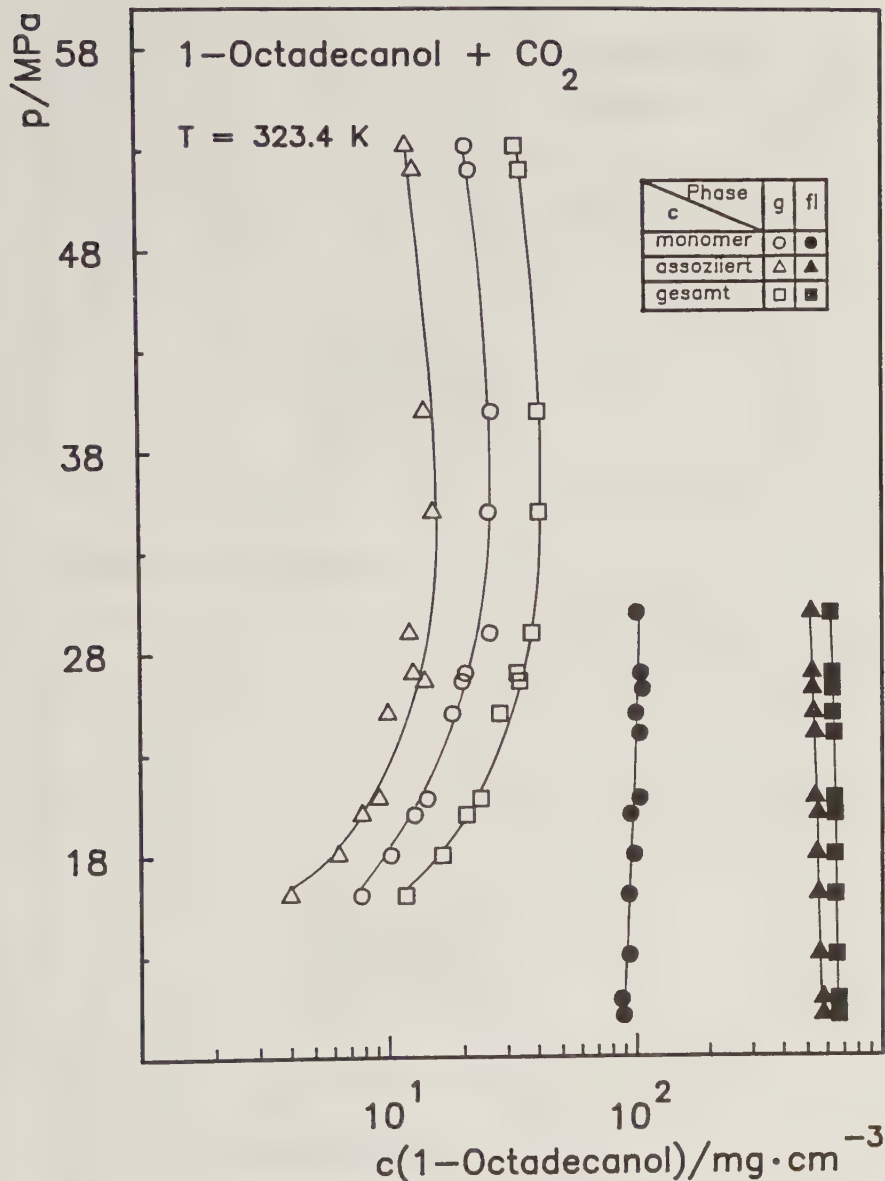


Abb. 4.16: p(lgc)-Diagramm von 1-Octadecanol in CO₂ bei 323,4 K

Gesamt-, Monomer-, Assoziatkonzentration

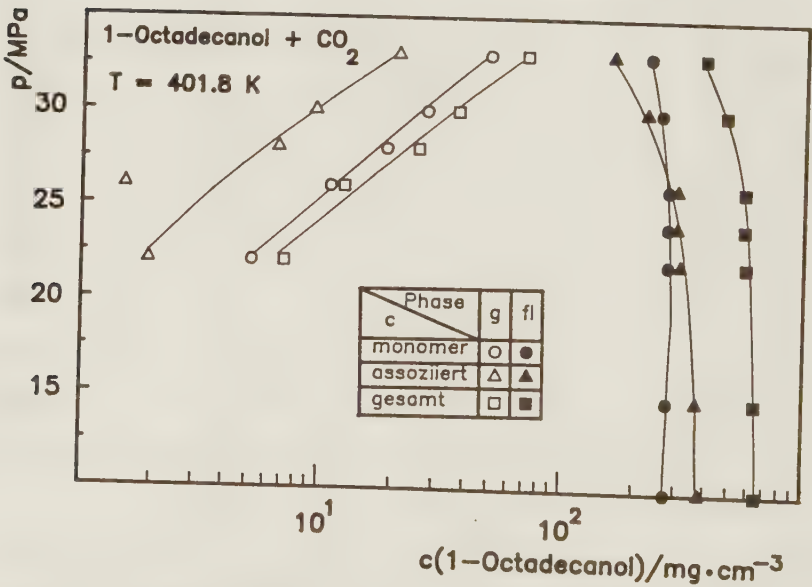
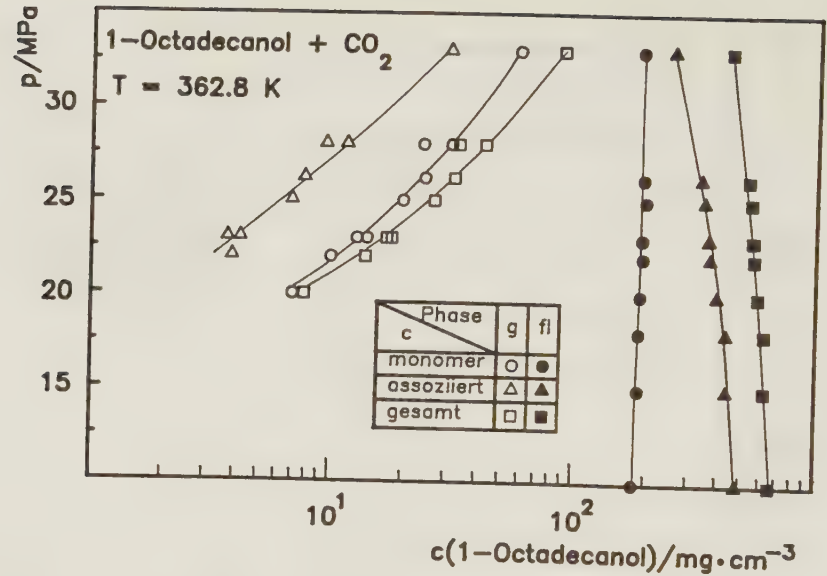


Abb. 4.17: $p(\lg c)$ -Diagramm von 1-Octadecanol in CO₂
Gesamt-, Monomer-, Assoziatkonzentration
oben: 362,8 K unten: 401,8 K

Assoziat am stärksten ist, bei leichter Abnahme der Gesamtkonzentration. Bei 401,8 K schließlich führt die geringe Druckabhängigkeit der Monomerenkonzentration bei stärkerer Abnahme der Assoziat dazu, daß oberhalb von 25 MPa die Monomeren die Assoziat überwiegen.

5. Diskussion der Meßergebnisse

Eine Betrachtung der Meßergebnisse kann man aus verschiedenen Blickwinkeln anstellen. Zum Teil sind einige wichtige Aspekte schon in den vorigen Kapiteln mit eingeflossen, u.a. die Diskussion der Konformerungsverhältnisse bei der Betrachtung des 1. Obertons der OH-Streckschwingung in Kapitel 3.2.3.1. Trotzdem bleiben noch einige Punkte abzuklären, die die Phasengleichgewichte und das Assoziationsverhalten der Alkohole vertiefen.

5.1 Einfluß der Kettenverzweigung und der Kettenverlängerung auf die Löslichkeit der Alkohole

Ein wesentlicher Aspekt dieser Arbeit ist der Einfluß der Kettenverzweigung auf die Löslichkeit und die Assoziation.

Mit Bedacht wurden Hexanol-Isomere zur Vertiefung dieses Aspektes gewählt, da von Nickel/1/ bereits Messungen an unverzweigten 1-Hexanol in verschiedenen Gasen mit dem Cary 17H in dem beschriebenen Meßautoklaven vorliegen. Betrachtet man die Entwicklung in einem überkritischen Gas, ausgehend von 1-Hexanol in Kohlendioxid in Abbildung 5.1 nach Nickel/1/, so sieht man, daß die Verzweigung bei Hexanol-Isomeren in erster Linie eine Erhöhung der Löslichkeit bewirkt, wobei der stärkste Unterschied beim Übergang von 1-Hexanol auf 3-Hexanol auszumachen ist. Die Maxima der Zweiphasengebiete liegen alle bei tieferen Drücken, wobei sich die relative Lage ihrer kritischen Punkte etwas ändert. Beim

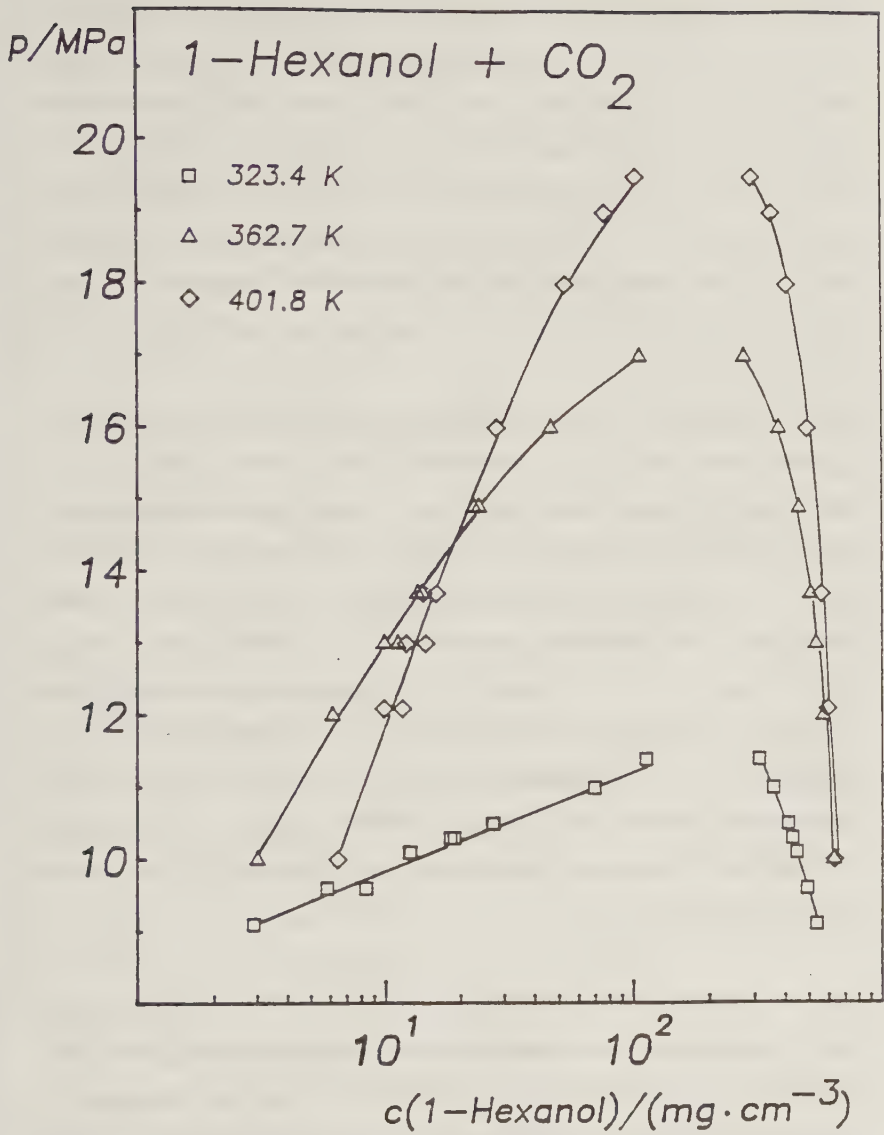


Abb. 5.1: $p(\log c)$ -Diagramm von 1-Hexanol in CO₂ nach Nickel/1/
Gesamtkonzentration bei 3 Temperaturen

1-Hexanol verläuft der Gasast bei 323,4 K flach, während der Flüssigkeitsast keinen so ausgeprägten Druckeinfluß zeigt. Als Folge liegt der kritische Punkt dieses Zweiphasengebiets bei relativ hoher Konzentration. Die beiden Isothermen bei 362,7 K und 401,8 K schneiden sich auf der Gasseite bei ungefähr 11 mg cm^{-3} . Das Entmischungsgebiet wird schmaler und symmetrischer und rückt mit steigender Temperatur insgesamt zu niedrigeren Konzentrationen am kritischen Punkt.

Bei 3-Hexanol ist die Situation bei 323,4 K etwas anders (siehe Abbildung 4.3). Die Konzentrationsverläufe auf der Gas- und Flüssigkeitsseite zeigen einen vergleichbar ausgeprägten Druckeinfluß. Der heterogene Bereich liegt hier nicht nur 1,5 MPa niedriger, sondern der kritische Punkt liegt auch bei kleineren Konzentrationen. Die beiden höheren Isothermen bei 362,8 K und 397,2 K sind dagegen schmaler und besonders auf der Gasseite zu höheren Konzentrationen verschoben als in 1-Hexanol. In 3-Hexanol gehen die kritischen Punkte der Tendenz nach eher zu höheren Konzentrationen mit steigender Temperatur. Das Druckmaximum liegt um 3 MPa unter dem bei 362,8 K.

Wie in Kapitel 4 ausgeführt, bedingt eine weitere Erhöhung der Verzweigung eine wesentlich kleinere Erhöhung der Löslichkeit. Die Lage der Zweiphasengebiete in 3-Methyl-3-pentanol bei den verschiedenen Temperaturen zeigt eine auffallende Ähnlichkeit mit den 3-Hexanol-Isothermen (Abbildung 4.9). Auch der heterogene Bereich bei 323,4 K ist dem 3-

Hexanol ähnlicher als dem 1-Hexanol. Insgesamt werden die Zweiphasengebiete noch etwas schmaler.

Betrachtet man die Entwicklung der Isothermen in Monochlortrifluormethan für dieselben Hexanol-Isomere, so ist der Unterschied beim Übergang von 1-Hexanol zum 3-Hexanol diesmal drastisch. Wie Nickel/1/ zeigt, weist das 1-Hexanol bei 323,4 K bei höheren Drücken ein Fluid-Fluid-Phasengleichgewicht auf (Abbildung 5.2) und damit einen Gleichgewichtstyp, der sich bei den anderen Isomeren nicht entwickelt. Die beiden höheren Isothermen zeigen zwar erneut ein lg-Phasengleichgewicht, allerdings liegt der heterogene Bereich der 362,7 K-Isotherme diesmal über der bei 401,8 K. Diese beiden Isothermen schneiden sich auch nicht. Insgesamt führt die Lage der Zweiphasengebiete dazu, daß die Löslichkeit bei 362,7 K noch deutlich schlechter ist als in CO_2 . Ihr Bereich erstreckt sich bis zu einem Druck von 19 MPa im Vergleich zu 17 MPa in CO_2 . Erst bei 401,8 K ändert sich die Löslichkeit zugunsten von CClF_3 . Das Zweiphasengebiet sinkt auf einen Druck von 16 MPa ab im Unterschied zu 20 MPa in Kohlendioxid. Daß in diesem System auch Barotropie auftritt, sei hier nur der Vollständigkeit halber erwähnt.

Ganz anders die Situation bei den verzweigten Hexanol-Isomeren (Abbildung 4.6 und 4.12). Hier liegt die Löslichkeit bei allen Temperaturen deutlich über der der CO_2 -Systeme. Immer wird ein lg-Zweiphasengebiet beobachtet bei niedriger uneingeschränkter Mischbarkeit als in Kohlendioxid. Innerhalb

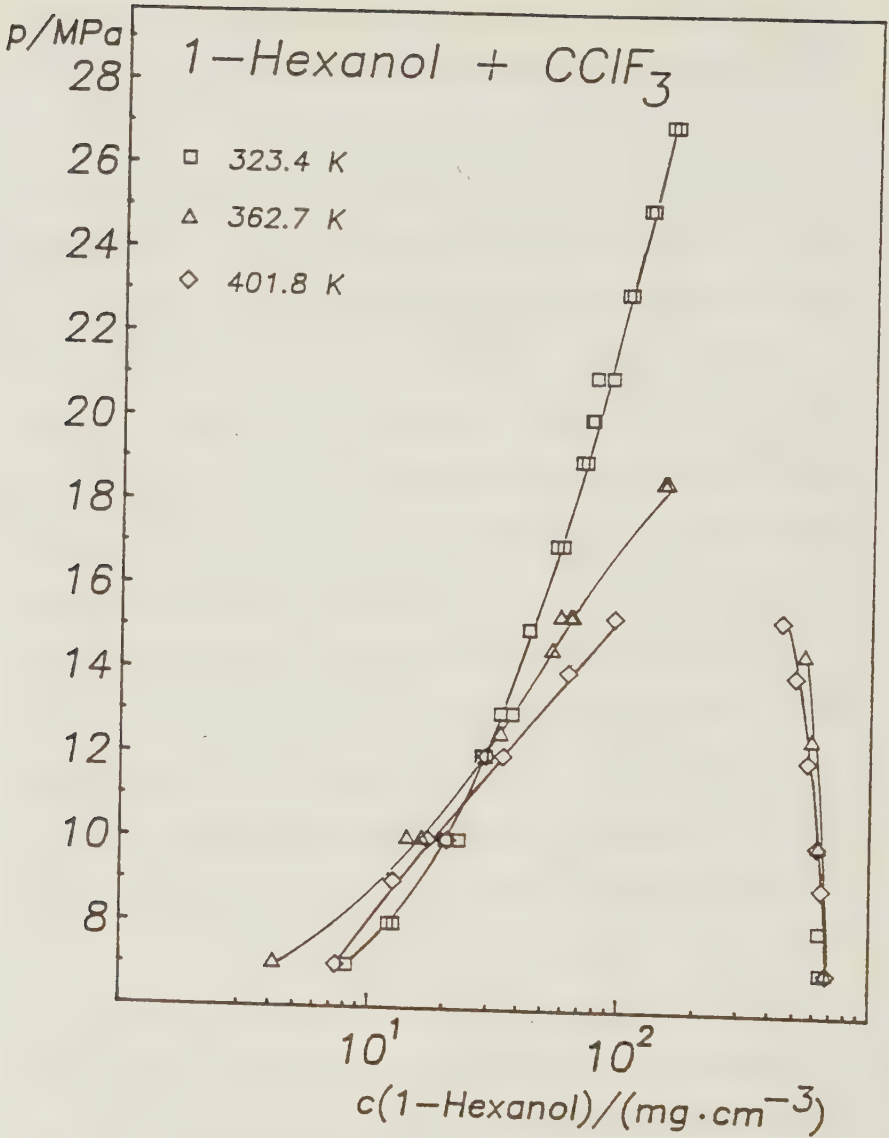


Abb. 5.2: $p(\log c)$ -Diagramm von 1-Hexanol in CClF_3 nach Nickel/1/
Gesamtkonzentration bei 3 Temperaturen

desselben Lösungsmittels, Monochlortrifluormethan ist der Anstieg der Löslichkeit beim Übergang von 3-Hexanol zu 3-Methyl-3-pentanol wiederum nicht so ausgeprägt wie von 1-Hexanol auf einen verzweigten Alkohol.

In die Diskussion der Kettenverlängerung auf die Löslichkeit von Alkoholen in überkritischen Gasen kann man neben Nickel, der 1-Hexanol und 1-Decanol untersuchte, auch die Arbeiten von Katzenski-Ohling/96/ und Hölscher/97/ heranziehen, die an diesem Lehrstuhl an einer anderen Apparatur $p(x)$ -Phasendiagramme von 1-Dodecanol bzw. 1-Hexadecanol in CO_2 erstellten. Obwohl nur eine eingeschränkte Vergleichsmöglichkeit besteht zwischen diesen Arbeiten und der eigenen, aus den im Kapitel 1.1 angeführten Gründen, kann man trotzdem den Schluß ziehen, daß eine Kettenverlängerung in der homologen Reihe der Alkanole die Löslichkeit verringert. Ein Verlauf der 323,4 K-Isotherme wie beim 1-Octadecanol mit dem Übergang von einem lg- in ein sg-Phasengleichgewicht wird von Katzenski-Ohling und Hölscher nicht beobachtet.

Die molekularen Parameter von Kohlendioxid und Monochlortrifluormethan unterscheiden sich stark. CO_2 ist unpolar, linear und relativ klein. Frigen ist polar, hat eine Tetraeder-Struktur und ist relativ groß. Daraus resultieren auch Unterschiede in den physikalischen Stoffgrößen wie der Polarisierbarkeit und Ionisierungsenergie. Diese Unterschiede können teilweise als Erklärung für das Löslichkeitsverhalten herangezogen werden. Mit steigender Kettenverlängerung un-

terscheiden sich die Reinstoffparameter von Kohlendioxid und den Alkanolen immer stärker, mit der Folge, daß ihre Löslichkeit zurückgeht. Aber sowohl bei der Kettenverlängerung wie bei der Kettenverzweigung darf man den Einfluß der Lösungsmittelgase auf die Assoziation nicht vernachlässigen. Diese Zusammenhänge sollen im folgenden Unterkapitel ausführlich diskutiert werden.

5.2 Assoziation der Alkohole

Das Assoziationsverhalten der Alkohole wird von verschiedenen Arbeitsgruppen untersucht. Schwerpunkt dieser Arbeiten sind meistens Diskussionen von unverzweigten 1-Alkoholen in Alkanen, Cycloalkanen, Aromaten oder halogenierten Kohlenwasserstoffen bzw. Reinstoffuntersuchungen. Im einzelnen seien folgende Arbeitsgruppen erwähnt: Costas und Patterson/98/ untersuchen die molaren Wärmekapazitäten von 1-Decanol in Decan und 1-Hexanol in Dodecan und schließen daraus auf die Selbstassoziation. Ebenfalls kalorimetrische Untersuchungen zum Assoziationsverhalten von 1-Decanol in verschiedenen Lösungsmitteln werden von Saris, Rosenholm, Sjoblom und Henriksson/99/ anhand der molaren Exzeßenthalpien diskutiert.

Infrarot-spektroskopische Untersuchungen von Methanol in der Gasphase und Rückschlüsse auf die Assoziation liegen von Mitev, Stefanov, Ivanov und Gregoriev/100/ vor. Eysel und Bertie/101/ untersuchen dagegen verschiedene Alkohole (C_1 -

C₉) in der flüssigen Phase IR- und Raman-spektroskopisch.

Der Lösungsmittelleffekt verschiedener halogener Kohlenwasserstoffe sowie Benzol und Kohlenstoffdisulfid werden anhand der 1.-3. OH-Obertöne von Methanol von Oref/102/ diskutiert. Messungen des vierten OH-Obertons von Methanol in CClF₃ liegen von Swofford, Long, Bubby und Albrecht/103/ vor.

Der Einfluß der Kettenverzweigung wurde Raman-spektroskopisch von D'Aprano, Donato, Migliardo, Aliotta und Vasi/104/ an n-Pentanol und 2-Methyl-2-butanol untersucht. Der Einfluß der Kettenverlängerung (C₁-C₁₈) auf die Assoziation wird in CCl₄ von Wilson, Bicca de Alencastro und Sandorfy/87/ beschrieben.

Vergleiche zwischen kalorimetrischen und IR-spektroskopischen Daten liefern De Grandpre, Rosenholm, Lemelin und Jolicoeur/105/ sowie Kleeberg, Luck und Kocak/106/. Luck diskutiert verschiedene spektroskopische Methoden/107-109/. Der Einfluß des Lösungsmittels und der Temperatur wird von Luck und Zheng/110/ diskutiert, der Druckeinfluß von Schiöberg, Mentel und Luck/111/. Infrarot-Höchstdruckmessungen (bis 150 kbar = 15 GPa) an Reinstoffsystemen liegen von Jakobsen und Katon/112/ und Jakobsen, Mikawa und Brasch/113/ vor. In diesen beiden Arbeiten wird auch der Einfluß der Kettenverzweigung diskutiert für Butanol, 3-Pentanol, 3-Methyl-3-pentanol, 3-Heptanol, 3-Hexanol und 3-Methyl-3-

heptanol. Für einen Druckbereich bis 1500 bar (= 150 MPa) liegen für t-Butanol in CCl_4 IR-Messungen von Zerda und Zerda/114/ vor. Sehr ausführlich werden verschiedene Aspekte der Assoziation von Alkoholen in der dreiteiligen Monographie "The Hydrogen Bond"/115/ diskutiert.

Theoretische Berechnungen der Assoziation und ihren Einfluß auf das Löslichkeitsverhalten gibt es vergleichbar viele wie spektroskopische oder sonstige Untersuchungen. Da Nickel/1/ schon zeigen konnte, daß dieses mit einfachen Ansätzen allenfalls halb-quantitativ möglich ist, sei an dieser Stelle nur auf einige wichtige Arbeitsgruppen verwiesen. So auf Nagata, Tamura, Hofman, Kazunari und Cibulka/116-124/, Wenzel, Moorwood und Baumgärtner/125/ sowie Huyskens und Huyskens und Haulait-Pirson/126, 127/. Bei Marsh und Kohler/128/ sowie Kohler, Kohlen und Svejda/129/ werden einige dieser Modelle diskutiert.

Überlegungen, die eine quantitative Interpretation von primären Alkoholen in überkritischen Lösungsmitteln erlauben, werden in der Arbeitsgruppe Deiters inzwischen von Rosenbleck/130/ am hiesigen Lehrstuhl angestellt.

Ausgangspunkt solcher theoretischen Ansätze zur Beschreibung von Hochdruckphasengleichgewichten sind immer Zustandsgleichungen der kubischen (van der Waals, Redlich-Kwong) oder nicht-kubischen Art (Deiters), wie sie bei Deiters/131/ und Hederer/132/ diskutiert werden. Bei den Alkoholen muß die

Assoziation besonders im attraktiven Term stärker einfließen.

Nach diesem Einstieg in die Problematik der Assoziation der Alkohole seien nun konkret die Ergebnisse dieser Arbeit diskutiert. Ausgangspunkt sind die Überlegungen, wie sie bei Huyskens/126/ und Huyskens und Haulait-Pirson/127/ für Alkohole bei Normaldruck angestellt werden. Sie führen zu dem Ergebnis, daß der Assoziationsgrad eines Alkohols zurückgeht, wenn die Kohlenstoffkette verlängert bzw. verzweigt, oder eine zweite Substanz zugegeben wird. Begründung ist, daß bei gegebenem Volumen die Wahrscheinlichkeit geringer wird, daß sich Wasserstoffbrücken ausbilden können.

Diese Annahme kann für die untersuchten Systeme bestätigt werden, da sich zeigt, daß bei gegebener Temperatur der Monomerenanteil mit der Erhöhung der Gasdichte ansteigt. Auch daß dieser Effekt bei höherer Temperatur größer war, spricht für diese Hypothese. Daß die Monomerenkonzentration dabei in CClF_3 stets kleiner ist und auch der Dichteeinfluß nicht ganz so ausgeprägt zum Tragen kommt, ist eine weitere Bestätigung dieser Hypothese, da CClF_3 als das größere Molekül im Vergleich zu CO_2 bei gegebenem Volumen die Assoziation nicht so stark beeinflussen kann. Insgesamt ist die Assoziation in CClF_3 jedoch stets höher als in CO_2 . Dies könnte man u.a. mit den unterschiedlichen Dielektrizitätskonstanten von Kohlendioxid und Frigen erklären. Frigen als polares Lösungsmittel hat vermutlich eine höhere Dielektri-

zitätskonstante als CO_2 . Unter Druck nimmt sehr wahrscheinlich die Dielektrizitätskonstante mit steigender Dichte des Frigens noch zu. Oref/102/ untersucht die Wechselwirkung von Lösungsmitteln mit verschiedener Dielektrizitätskonstante mit Methanol bei Normaldruck anhand der Frequenzshift verschiedener OH-Obertöne.

Um den Druckeinfluß richtig abschätzen zu können, muß man zwei gegenläufige Tendenzen richtig einschätzen. Durch eine Druckerhöhung können die Alkohole näher zusammenrücken, zumal nach Josefiak/133, 134/ die Bildung von Wasserstoff-Brücken mit einem negativen Reaktionsvolumen verbunden ist. Auf der anderen Seite kann der eben beschriebene Verdünnungseffekt eintreten.

Da mit kleinen Druckänderungen die Dichte und damit die Konzentration eines Gases erheblich stärker beeinflussbar ist als die Alkoholkonzentration, wie Josefiak zeigen konnte, scheint jedoch der oben beschriebene Effekt zu überwiegen.

Der Einfluß des Lösungsmittelgases auf die flüssige Phase kann man sich ähnlich klar machen wie in Abbildung 4.1 und 4.2 für die Gasphase geschehen. In Abbildung 5.3 ist für die beiden Hexanol-Isomeren die Abhängigkeit des scheinbaren molaren Absorptionskoeffizienten der Monomerenbande gegen die Gesamtalkoholkonzentration in der flüssigen Phase aufgetragen.

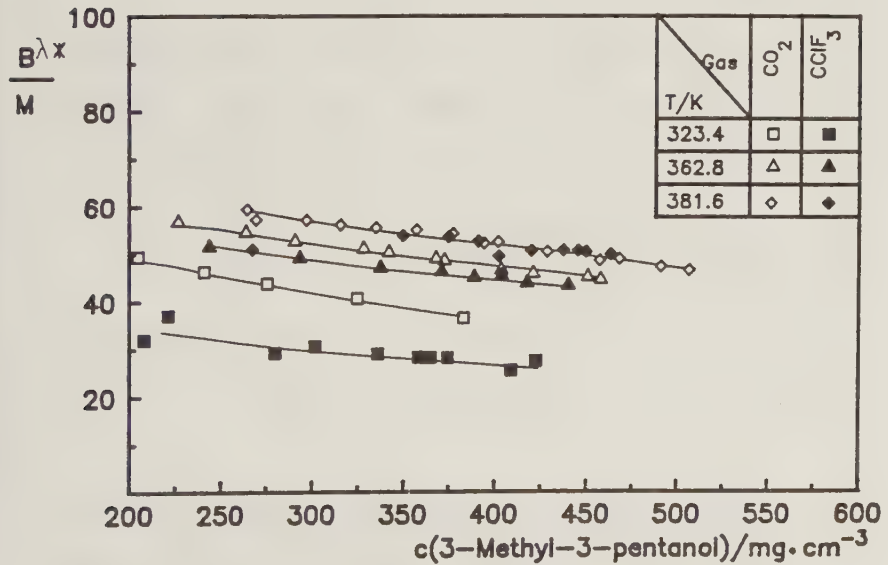
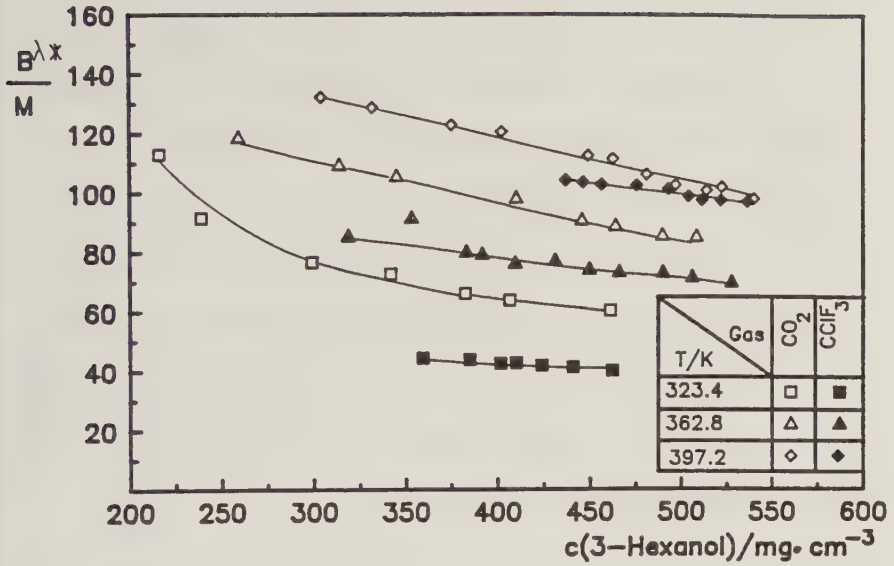


Abb. 5.3: Abhängigkeit des integralen molaren Absorptionskoeffizienten der monomeren OH-Bande von der Gesamtalkoholkonzentration in der flüssigen Phase
oben: 3-Hexanol
unten: 2-Methyl-3-pentanol

In der oberen Abbildung sieht man eine nahezu lineare Abnahme der $B^{\lambda*}$ -Werte mit steigender Konzentration, was mit einer Zunahme der Assoziation erklärt werden kann. Einzig die CO_2 -Isotherme bei 323,4 K zeigt einen nicht linearen Zusammenhang und fällt bei niedrigen Konzentrationen schneller ab. Von der Tendenz her liegen die CClF_3 -Isothermen unter denen der CO_2 , wobei sie flacher verlaufen. Dies läßt den Schluß zu, daß sich die jeweiligen Isothermen mit fallendem Druck, höherer Konzentration und bei kleinerer Gaslöslichkeit annähern, was auf den zurückgehenden Einfluß des Gases auf die Assoziationsbildung zu erklären wäre.

In der unteren Abbildung ist die entsprechende Auftragung für 3-Methyl-3-pentanol gemacht. Wieder ist ein monotoner Abfall auszumachen. Mit sinkender Temperatur liegen die CClF_3 -Isothermen bei niedrigeren Werten und verlaufen flacher. Bei 381,6 K verlaufen beide Isothermen auf gleicher Höhe.

Bei Nickel/1/ wird für 1-Hexanol ein ähnlicher Verlauf der $B^{\lambda*}$ -Werte mit der Konzentration gezeigt, wobei die CO_2 -Isotherme deutlich steiler sind als in CClF_3 .

In Abbildung 5.4 wird für 1-Octadecanol die gleiche Auftragung gemacht. Man kann erneut den Lösungsmiteleinfluß auf die Assoziation bis zu großen Alkoholkonzentrationen ausmachen.

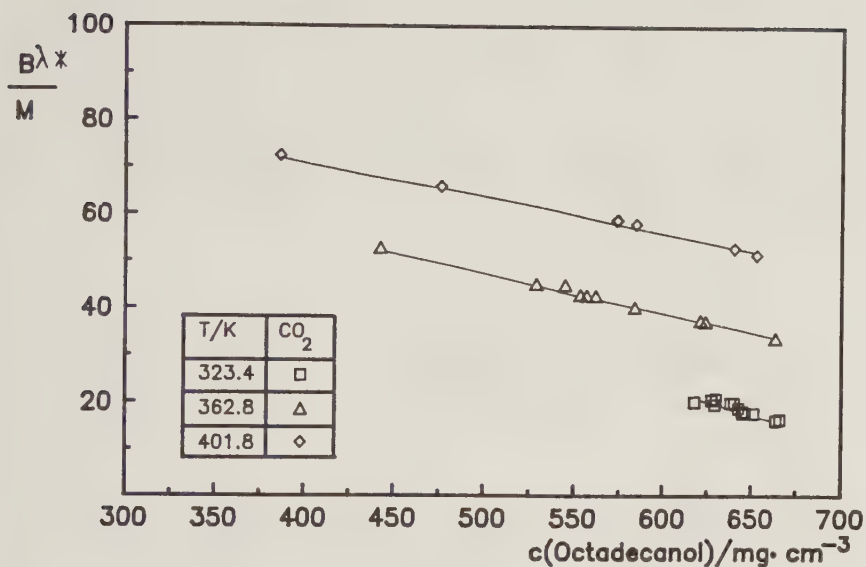


Abb. 5.4: Abhängigkeit des integralen molaren Absorptionskoeffizienten der monomeren OH-Bande von der Gesamtkonzentration an 1-Octadecanol in der flüssigen Phase

Insgesamt kann der Schluß gezogen werden, daß auch in der flüssigen Phase der Lösungsmiteleinfluß auf die Assoziation, trotz geringer Gaslöslichkeit, merklich ist. Der Einfluß von CO_2 ist ausgeprägter bei allerdings stärkerem Rückgang.

Abschließend zusammenfassen kann man die Diskussion zum Assoziationsverhalten der Alkohole, indem man das Verhältnis der Monomerenkonzentration zur Gesamtkonzentration (γ) gegen die Gesamtkonzentration aufträgt, wie in Abbildungen 5.5, 5.6, 5.7 geschehen.

$$\gamma = \frac{c_m}{c} \quad (5.1)$$

c_m : Monomerenkonzentration

c : Gesamtkonzentration

Ein Vergleich zwischen den beiden Lösungsmittelgasen in Abbildung 5.5 und 5.6 für 3-Hexanol bzw. 3-Methyl-3-pentanol zeigt rein qualitativ zwar den gleichen Verlauf der γ -Isotherme, d.h. starker Abfall in der Gasphase bei nahezu linearer Abnahme in der flüssigen Phase, trotzdem lassen sich einige lösungsmittelspezifische Unterschiede ausmachen. Sowohl bei 3-Hexanol als auch 3-Methyl-3-pentanol sieht man eine starke Lösungsmittel- und Temperaturabhängigkeit. Während bei 3-Hexanol in CO_2 die γ -Werte bis zur Konzentration von 100 mg cm^{-3} von nahezu 1 auf 0,7 abfallen, wobei kein ausgeprägter Temperatureffekt auftritt, beobachtet man in

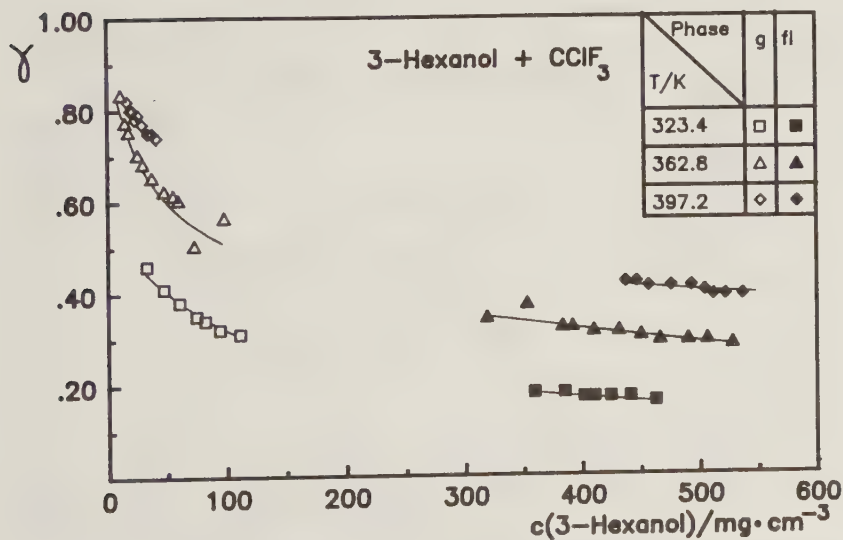
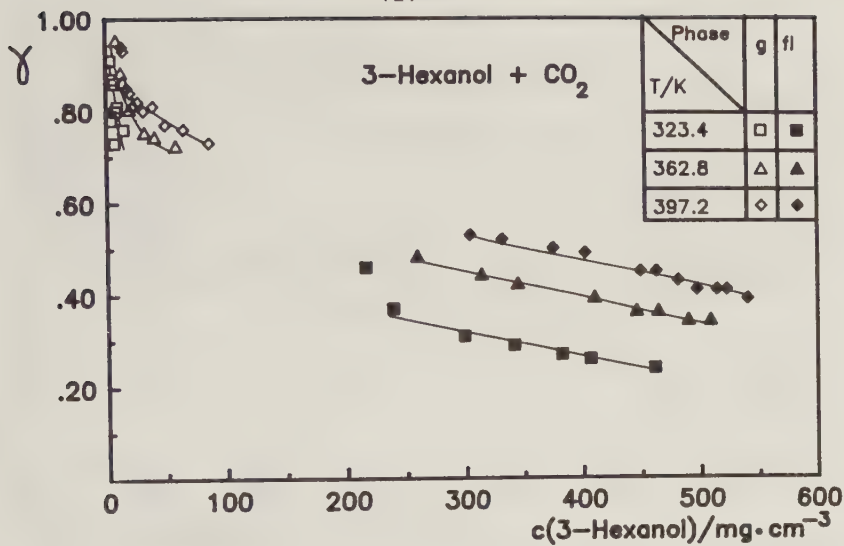


Abb. 5.5: Abhängigkeit von γ von der Gesamtkonzentration an 3-Hexanol

oben: in CO₂ unten: in CClF₃

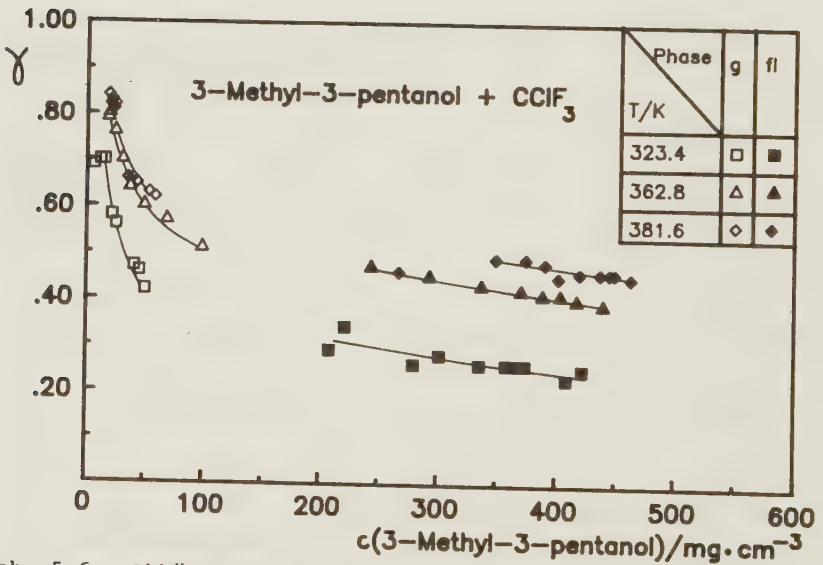
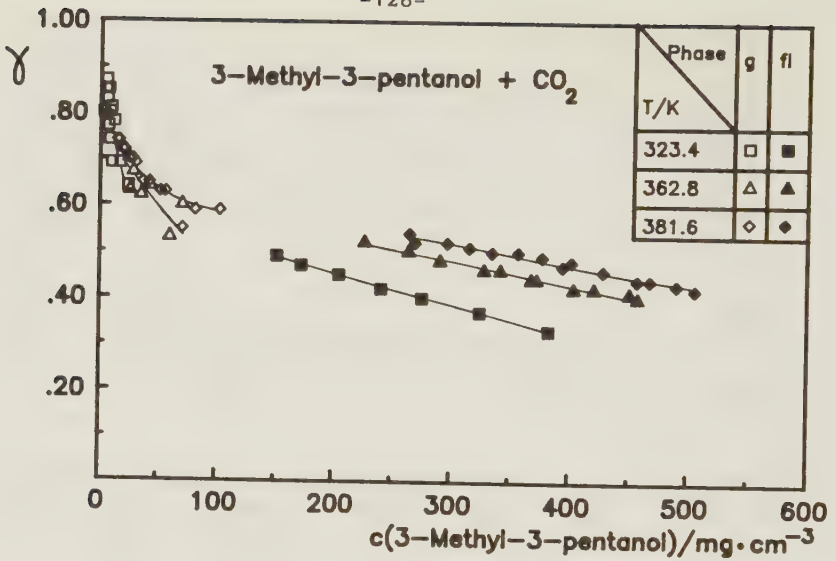


Abb. 5.6: Abhängigkeit von γ von der Gesamtkonzentration an 3-Methyl-3-pentanol

oben: in CO₂ unten: in CClF₃

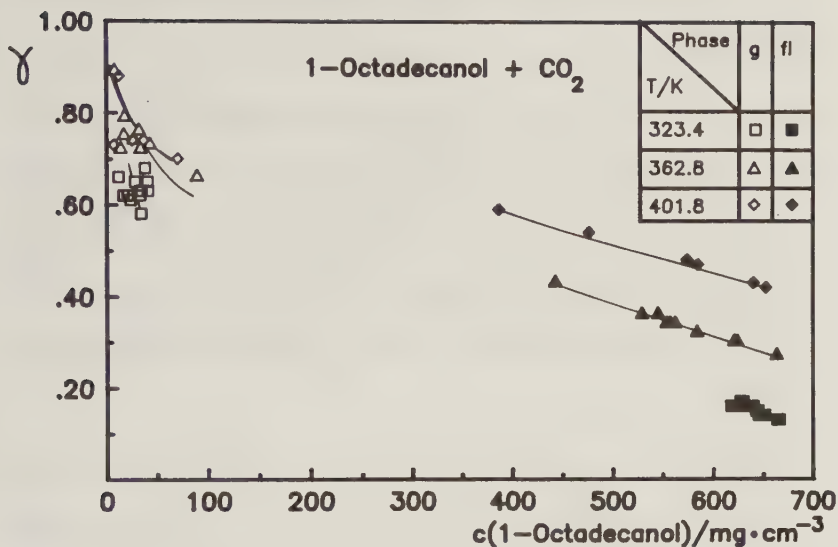


Abb. 5.7: Abhängigkeit von γ von der Gesamtkonzentration an 1-Octadecanol in CO_2

CClF_3 eine Abnahme der Werte von 0,8 auf 0,3 bei starker Temperaturabhängigkeit. Bei hohen Konzentrationen ist eine Temperaturabhängigkeit in beiden Gasen erkennbar, wobei die jeweiligen Isothermen in CClF_3 ebenfalls deutlich unter denen in CO_2 liegen. So ist die Monomerenkonzentration in CO_2 bei 397,2 K erst oberhalb von 350 mg cm^{-3} auf unter 50% gefallen, während sie in der flüssigen Phase in CClF_3 stets weniger als die Hälfte ausmacht.

Ein ähnliches Bild bietet sich in Abbildung 5.6 für 3-Methyl-3-pentanol. Auch hier fällt der Monomerenanteil in

Frigen auf niedrigere Werte bei derselben Temperatur als in Kohlendioxid.

Ein Vergleich zwischen den Hexanol-Isomeren im selben Lösungsmittel zeigt, daß mit steigender Verzweigung der Assoziationsanteil bei allen Isothermen leicht zurückgeht. Dieser Trend, der im gesamten Konzentrationsbereich auftritt, ist wohl auf sterische Gründe zurückzuführen. Eine Ausbildung von Wasserstoffbrücken wird mit steigender Verzweigung behindert.

Berücksichtigt man ferner die Ergebnisse von Nickel/1/ für 1-Hexanol, so wird sowohl der Lösungsmittel- wie der Temperaturentrend bestätigt. Die Unterschiede zwischen den Lösungsmitteln treten bei der Auftragung der γ -Werte noch stärker hervor. Die Assoziation ist in CClF_3 erheblich höher als in CO_2 . Im Vergleich zu den verzweigten Isomeren ist der Assoziationsgrad in demselben Lösungsmittel bei allen Temperaturen stets höher.

Abbildung 5.7 zeigt die Auftragung von γ gegen die Gesamtkonzentration an 1-Octadecanol in CO_2 . Auf der Seite niedriger Konzentrationen findet sich wieder ein rascher Abfall der γ -Werte bei relativ kleiner Temperaturabhängigkeit. Diese Temperaturabhängigkeit tritt jedoch bei hohen Konzentrationen stark hervor. Die Isothermen liegen weit auseinander. Bei 401,8 K ist erst oberhalb von 600 mg cm^{-3} mehr als die Hälfte assoziiert, während bei 362,8 K schon mehr als

70% des Alkohols assoziiert sind und bei 323,4 K 80%.

Vergleicht man die Abhängigkeit der γ -Werte von 1-Octadecanol mit den Ergebnissen von Nickel/1/ für 1-Hexanol und 1-Decanol, so ist keine eindeutige Tendenz bei einer Kettenverlängerung auszumachen. Zwar geht die Assoziation von 1-Hexanol zum 1-Decanol wie erwartet zurück, jedoch setzt sich dieser Trend im 1-Octadecanol nicht fort. Hier erreicht man in allen Konzentrationsbereichen ähnliche Werte wie beim 1-Decanol.

Insgesamt kann man zum Lösungsmiteleinfluß auf das Assoziationsverhalten der Alkohole feststellen, daß in CClF_3 der Tendenz nach mehr Assoziat gebildet wird als in CO_2 . Der Einfluß der Kettenverzweigung bei Hexanol-Isomeren in demselben Lösungsmittel bewirkt einen starken Rückgang der Assoziation beim Übergang von 1-Hexanol zum 3-Hexanol und nur noch abgeschwächt zum 3-Methyl-3-pentanol hin. Der Einfluß einer Kettenverlängerung scheint in die gleiche Richtung zu gehen. Im Kohlendioxid ist der Rückgang der Assoziation von 1-Hexanol zum 1-Decanol ausgeprägt, während er beim Wechsel zum 1-Octadecanol praktisch nicht mehr beobachtet wird.

5.3 Einfluß der Gasdichte auf die Löslichkeit von Hexanol-Isomeren

In diesem Unterkapitel soll nur der Einfluß der Gasdichte auf die Löslichkeit von Hexanol-Isomeren für die Gasphase

diskutiert werden. Diese Diskussion ist für 323,4 K und 362,8 K möglich. Für die dritte Isotherme mußte die Temperatur mit steigender Verzweigung zurückgenommen werden.

Für einen direkten Vergleich auch mit Ergebnissen von Nickel/1/ für 1-Decanol bzw. 1-Hexanol in SF_6 sind die Alkoholkonzentrationen in mol cm^{-3} angegeben. Da die Molmasse der Hexanol-Isomeren gleich ist, wäre diese Normierung für die folgenden Betrachtungen eigentlich nicht notwendig gewesen. Die Gasdichte ist dagegen sowohl in Stoffmenge als auch in Masse pro Volumen angegeben. In Stoffmengen erhält man damit wieder eine direkte Vergleichsmöglichkeit der Lösungseigenschaften der Gase, während den Praktiker mehr interessieren wird, wieviel Gas in g cm^{-3} er einsetzen muß, um eine bestimmte Alkoholmenge zu lösen.

Die Dichten werden unter Verwendung der IUPAC-Gleichung für $\text{CO}_2/69/$ bzw. der Benedikt-Webb-Rubin-Zustandsgleichung für $\text{CClF}_3/70/$ erhalten. Die Näherung, die dabei gemacht wird, erfolgt unter der Annahme, daß die Gasphase praktisch nur aus den jeweiligen Gasen besteht, was bei einem Molenbruch größer als 0,96 im überwiegenden Teil des Meßbereichs berechtigt erscheint.

In Abbildung 5.8 oben ist die Gasdichte in mol cm^{-3} angegeben. Man sieht, daß die Alkoholkonzentration in CClF_3 bei gleicher Gasdichte stets höher ist für 1-Hexanol, 3-Hexanol und 3-Methyl-3-pentanol als in CO_2 , d.h. CClF_3 ist bezogen auf die Stoffmenge für Hexanol-Isomere das bessere Lösungs-

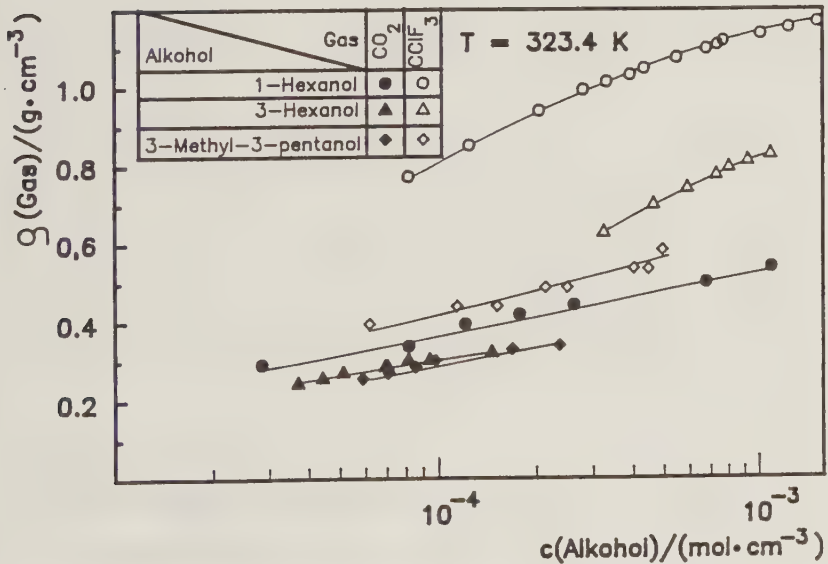
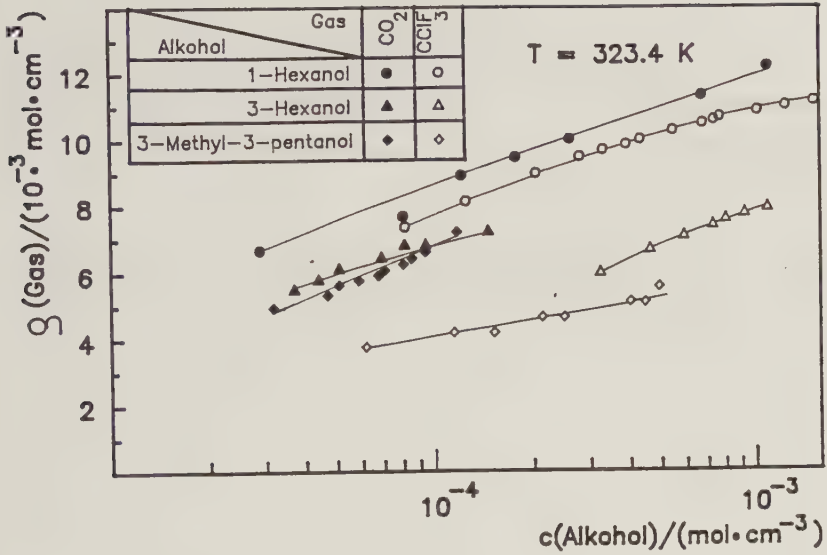


Abb. 5.8: $\rho(\text{Gas})/(\lg c(\text{Hexanol-Isomere}))$ -Diagramm bei

323,4 K

oben: ρ in mol cm^{-3} unten: ρ in g cm^{-3}

mittel. In Kohlendioxid nimmt die Löslichkeit mit steigender Verzweigung bei gleicher Dichte bis $7 \cdot 10^{-3} \text{ mol cm}^{-3}$ zu, während in Frigen bei dieser Gasdichte das 3-Methyl-3-pentanol schon im homogenen ist.

Bei einer Auftragung der Gasdichte in $\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$ ändert sich das Bild (Abbildung 5.8 unten). Die unterschiedliche Molmasse führt dazu, daß nun das CO_2 das beste Lösungsmittel ist bei gleicher Gasmasse. Der Verlauf der Isothermen für 1-Hexanol und 3-Hexanol in Frigen zeigt, bei einer Extrapolation zu niedrigeren Gasmengen, daß unterhalb von $0,4 \text{ g cm}^{-3}$ die Löslichkeit von 3-Methyl-3-pentanol zwischen der von 1-Hexanol und 3-Hexanol liegt. Oberhalb von $0,5 \text{ g cm}^{-3}$ steigt dagegen die Löslichkeit wie in CO_2 mit steigender Verzweigung.

Für 362,8 K ist eine entsprechende Auftragung gemacht (Abbildung 5.9). Man erkennt im oberen Teil der Abbildung, daß bezogen auf eine bestimmte Gasdichte in mol cm^{-3} für 1-Hexanol, 3-Hexanol und 3-Methyl-3-pentanol das Frigen das bessere Lösungsmittel ist. In CO_2 nimmt die Löslichkeit mit steigender Verzweigung zu.

Bezogen auf die Gasmenge in g cm^{-3} ist CO_2 immer das bessere Lösungsmittel. Die Löslichkeit nimmt mit steigender Verzweigung zu. Diese Tendenz ist aber auch in CClF_3 vorhanden.

Vergleicht man jeweils die entsprechenden Auftragungen der Abbildungen 5.8 und 5.9, so erkennt man ferner, daß die

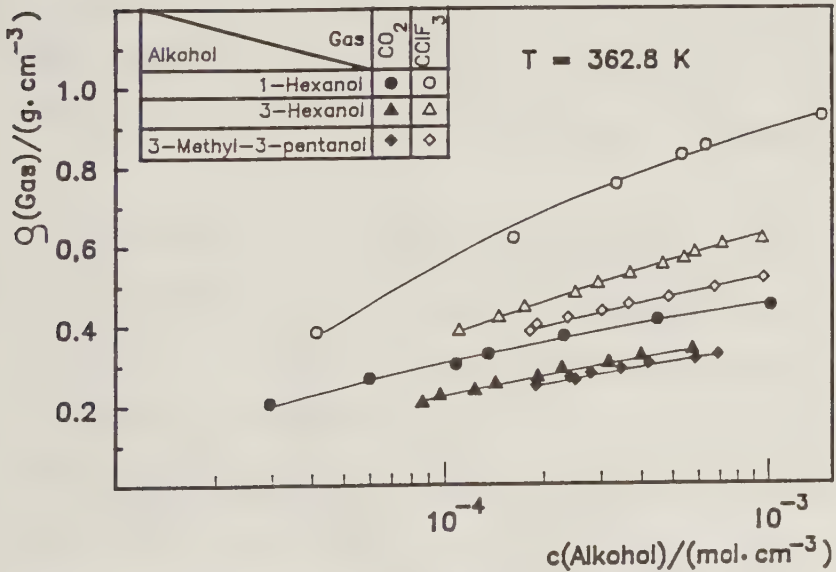
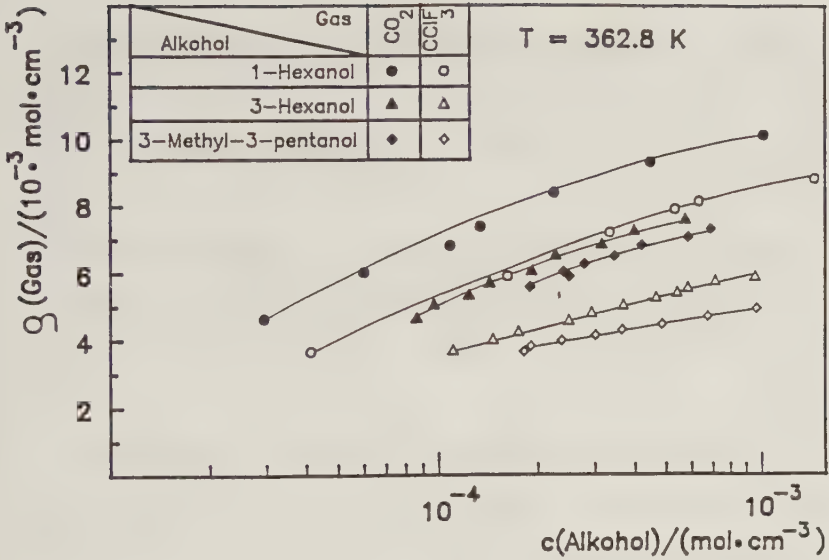


Abb. 5.9: $\rho(\text{Gas}) / (\lg c(\text{Hexanol-Isomere}))$ -Diagramm bei

362,8 K

oben: ρ in mol cm^{-3} unten: ρ in g cm^{-3}

höheren Isothermen zu höheren Konzentrationen bei konstanter Dichte rücken. Daraus läßt sich eine höhere Alkohollöslichkeit bei konstanter Gasdichte mit steigender Temperatur ableiten.

Zusammenfassend ist zu sagen, daß der Gasdichteeinfluß mit herangezogen werden muß, um die Phasendiagramme und die Lage der Zweiphasengebiete in Hexanol-Isomeren zu erklären.

5.4 Vergleich der Löslichkeit von Alkanolen und Alkanen

Schwerpunkt dieser Arbeit war die Erstellung und Diskussion der Phasengleichgewichte und des Assoziationsverhaltens von Alkoholen in überkritischen Gasen. Auf die Diskussion der Alkan-Systeme, die in Abbildung 5.10-5.14 wiedergegeben sind, soll nur kurz im Vergleich zu den entsprechenden Alkoholen eingegangen werden.

Auch bei diesen Systemen wurde nur ein Zweiphasengebiet mit unbeschränkter Mischbarkeit bei höheren Drücken gefunden. Auf eine ausführliche Diskussion wird verzichtet, da die bessere Löslichkeit der Alkane im Vergleich zu den Alkoholen dazu führt, daß im verwendeten Meßautoklaven, aus den in Kapitel 4 geschilderten Gründen, teilweise nur Isothermen zugänglich waren, die im Grenzbereich der Meßgenauigkeit liegen. Da Alkan-Banden aber für die Korrektur der Monomenpeaks (Kapitel 3) notwendig sind und darüber hinaus eine vergleichende Betrachtung der Löslichkeit nur bei ähnlichen Temperaturen und $p(\text{lgc})$ -Phasendiagrammen möglich ist, sind

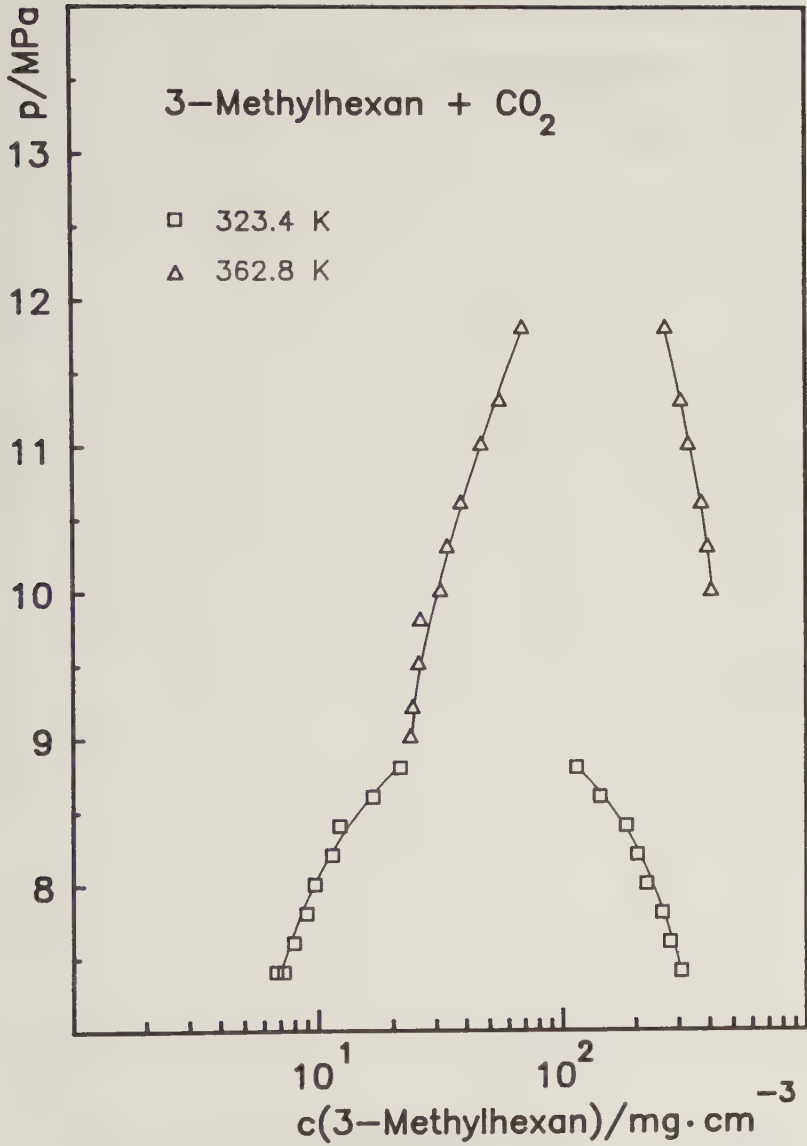


Abb. 5.10: $p(lgc)$ -Diagramm von 3-Methylhexan in CO₂

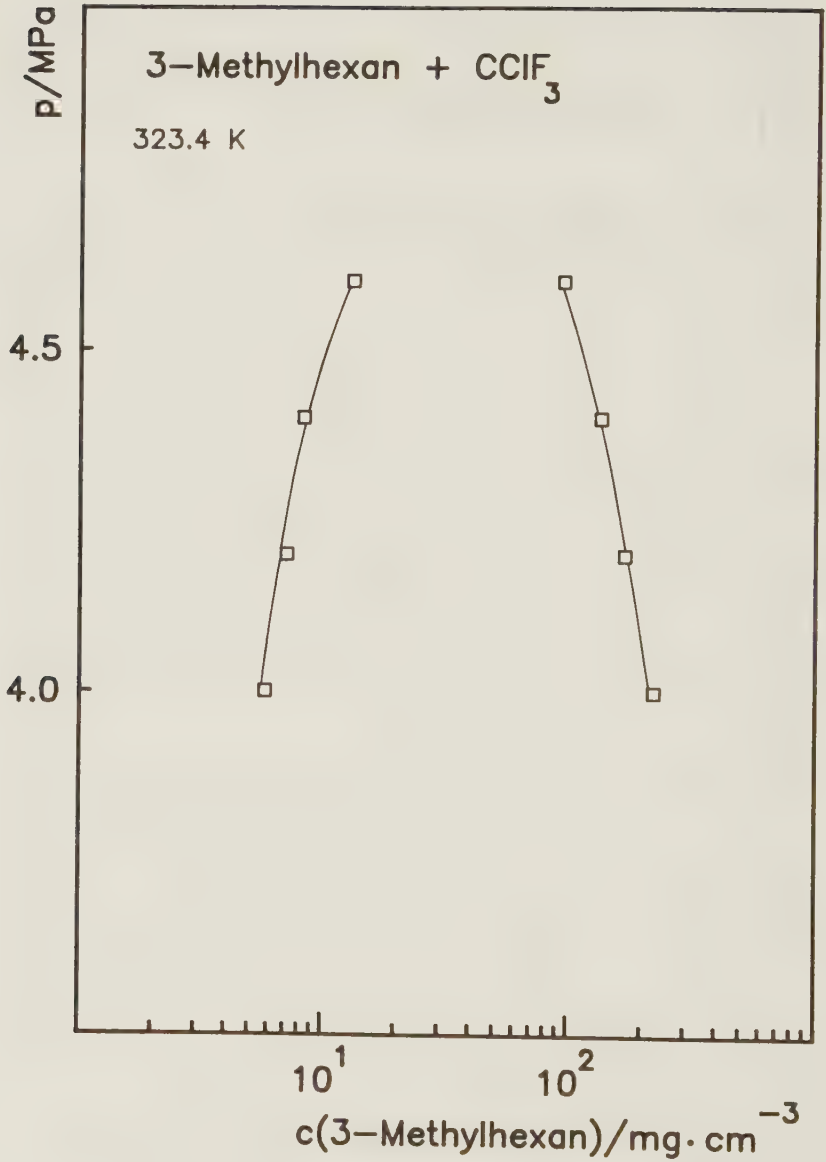
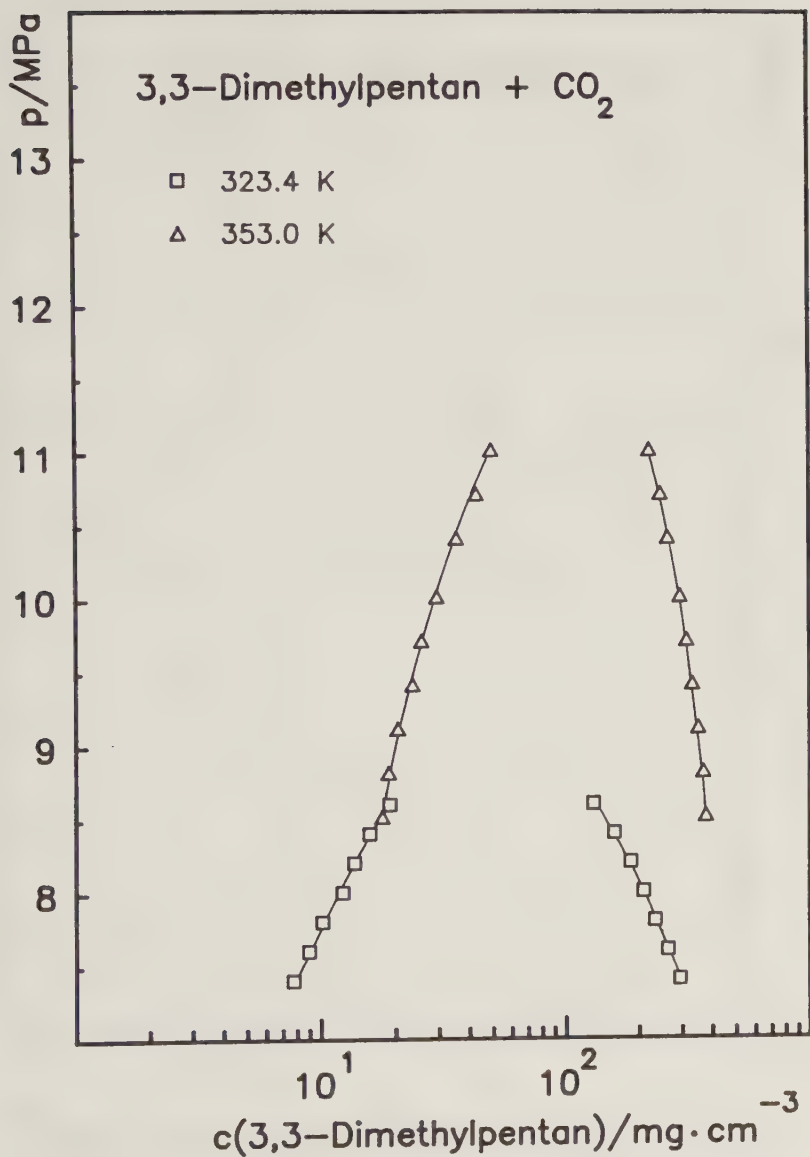


Abb. 5.11: $p(\lg c)$ -Diagramm von 3-Methylhexan in CClF_3



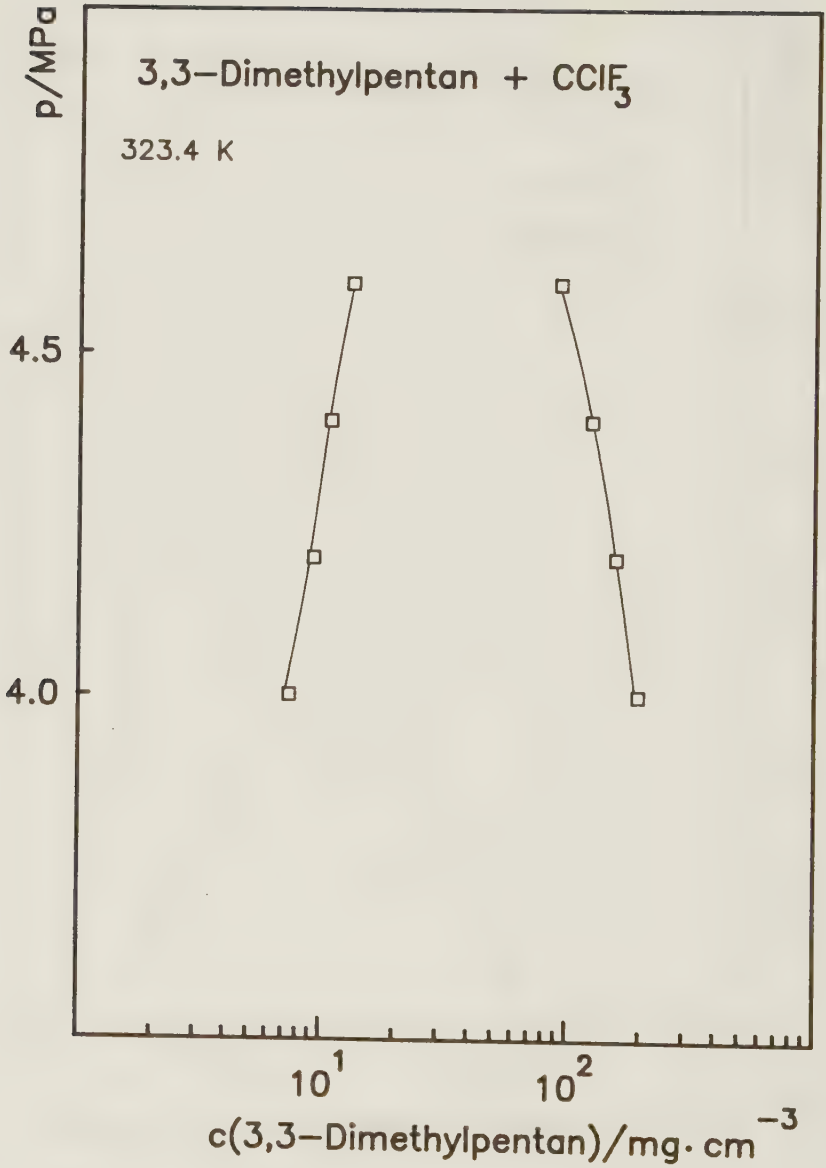


Abb. 5.13: $p(\lg c)$ -Diagramm von 3,3-Dimethylpentan in CClF_3

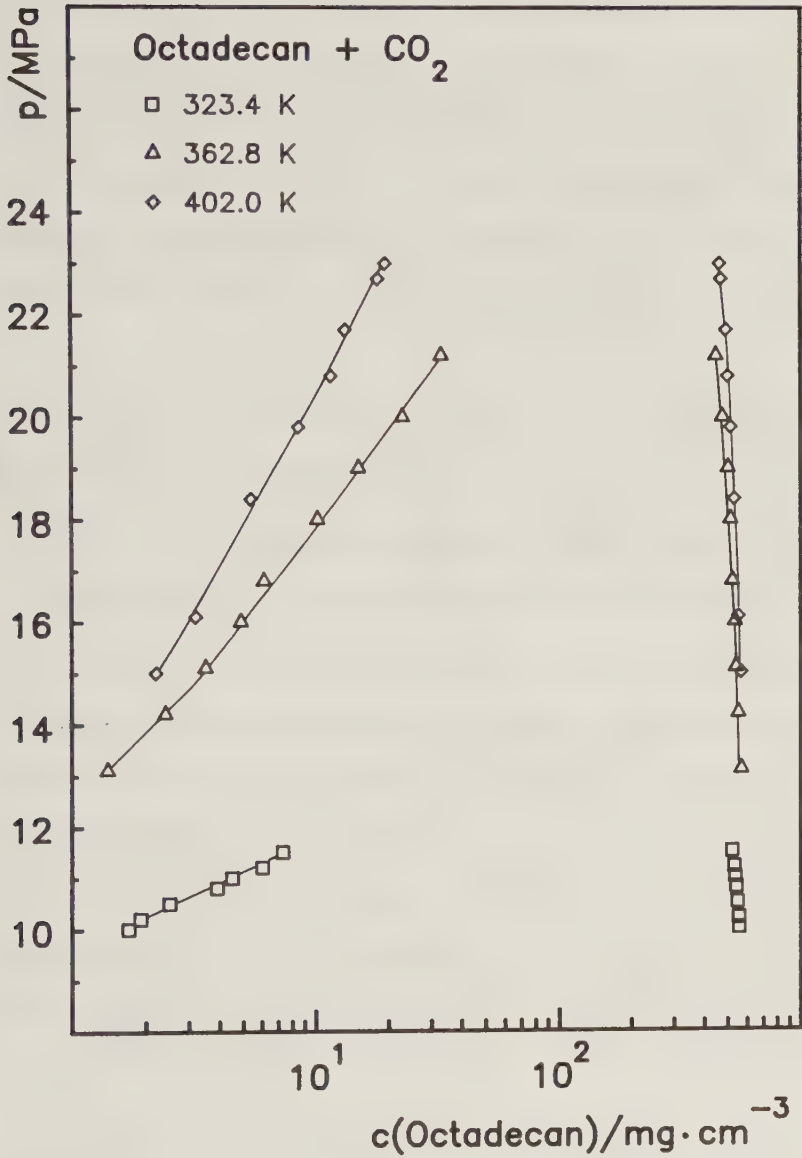


Abb. 5.14: $p(\text{lgc})$ -Diagramm von n-Octadecan in CO₂

sie hier mit aufgenommen.

Swaid/31/ und Nickel/33/ diskutieren ausführlich Alkan-Systeme, die mit der alten Meßanordnung gewonnen wurden. Auch von Schneider /19, 20, 27, 135, 136/ liegen zahlreiche Beispiele für Alkan/ CO_2 - und Alkan/ CClF_3 -Systeme vor, ebenso wie bei Brunner/137/ der Einfluß einer Kettenverlängerung bei Alkan-Systemen diskutiert wird.

Ergebnisse von Alwani/138/, Katzenski-Ohling/96/ und Hölscher/97) sowie eigene Messungen an Alkohol-Systemen, wie sie oben im Vergleich zu Nickel/1/ diskutiert wurden, zeigen, daß bei diesen in demselben Lösungsmittel eine ähnliche Abnahme der Löslichkeit einhergeht wie bei den Alkanen.

Von Schneider/19, 20/ wird in einer Übersicht der n-Alkane in CO_2 gezeigt, daß das 11-Entmischungsgebiet bei Hexadecan auf das 1g-Zweiphasengebiet stößt und damit ein Phasentyp wie in Abbildung 1.1e (Kapitel 1.1) entsteht. Daß dieser Phasentyp bei Octadecan in dieser Arbeit nicht beobachtet wird, liegt daran, daß die tiefste Temperatur 323,4 K ist. Eine Extrapolation des Übergangs von 1g- zum 11-Phasengleichgewicht in der Arbeit von Schneider läßt diesen Übergang für Octadecan bei ungefähr Raumtemperatur erwarten.

6. Ausblick

Im Rahmen dieser Arbeit konnte das Verständnis der Hochdruckphasengleichgewichte von Alkoholen und ihres Assoziationsverhaltens in überkritischen Gasen erweitert und vertieft werden. Da der Schwerpunkt dieser Arbeit deutlich auf dem experimentellen Sektor lag, wegen des Umbaus und der Erneuerung der Spektrometereinheit und der Rechnersteuerung, sollte bei einer Fortführung dieses Arbeitsgebiets der leistungsfähige Rechner dazu genutzt werden, auch auf dem theoretischen Sektor Fortschritte zu machen. So ist denkbar, die theoretischen Überlegungen von Rosenbleck/136/ zu Alkoholsystemen vielleicht auf Amine oder Amide zu übertragen. Auch diese Verbindungen neigen zur Wasserstoffbrücken-Bindungen und könnten gut im ersten Oberton der N-H-Bande NIR-spektroskopisch analysiert werden/79, 139, 140/.

Zu denken ist auch daran, aromatische Alkohole oder Amine zu untersuchen. Eine Aufzeichnung im UV zur Gesamtkonzentrationsbestimmung bzw. im Infrarot zur Assoziationsuntersuchung wäre reizvoll, zumal es leistungsfähige UV-Lichtleiter gibt. Mit einer zweiten Halterung für Lichtleiter mit besserer Justiermöglichkeit ließe sich so das Arbeitsgebiet deutlich erweitern. Erste Versuche an Aminen werden zur Zeit von Arabdiou/141/ begonnen.

Interessant wären weiter Untersuchungen an Alkoholen, die in Nachbarschaft zur OH-Gruppe halogeniert sind. Hier können sich neben inter- auch intramolekulare H-Brücken bilden/82/,

deren Einfluß auf die Löslichkeit in überkritischen Gasen meines Wissens nach noch nicht untersucht wurden.

Sollten ferner Systeme untersucht werden, die, wie in der vorliegenden Arbeit, teilweise bei niedrigen Drücken entmischen, so sollte ein neuer Meßautoklav konstruiert werden. Zu denken ist dabei daran, die schwerlösliche Substanz auf das Gas aufzudrücken und so unter Vermeidung der in Kapitel 4 beschriebenen Schwierigkeiten ins Zweiphasengebiet zu gelangen.

Abschließend ist festzustellen, daß, wie bei jeder wissenschaftlichen Arbeit, die Lösung eines Problems eine Vielzahl weiterer aufwirft. Es ist also zu hoffen, daß das Arbeitsgebiet "Spektroskopische Untersuchungen an Hochdruckphasengleichgewichten und zur Assoziation" weiterhin an diesem Lehrstuhl auf förderliches Interesse stößt.

ANHANG

7. Anhang

Von dem umfangreichen Meßprogramm, insgesamt addierten sich die aufgezeichneten Spektren auf 20 MByte, sind in den folgenden Tabellen für die einzelnen Systeme die wichtigsten Daten zusammengefaßt.

Im einzelnen werden folgende Abkürzungen verwendet:

Tabellenname z.B. HU50t

1. Buchstabe

H: homogene Phase

G: Gasphase

F: flüssige Phase

2. Buchstabe (L, M, N, O, P, Q, R, S, T, U,)

Eine alphabetische Zuordnung, die das System charakterisiert.

Zahl: ungefähre Temperatur in °C

kleiner Buchstabe

g: Gesamtspektrum, d.h. KMB, 10T, OH

t: Teilspektrum, d.h. 10T, OH

a: 10T

b: KMB, OH

Zusätzlich im Octadecanol + CO₂-System

Tabellenname z.B. HLOH50k

OH: Daten der Monomerenbande

k: korrigiert um Gerüstschwingungsanteil

KMB: Kombinationsbereich der CH-Schwingungen

1OT: 1. Oberton der CH-Streckschwingungen

OH: 1. Oberton der OH-Streckschwingungen

Tabellenkopf:

A: integrierte Absorbanz

B: integraler molarer Absorptionskoeffizient

c_{ges} : Gesamtkonzentration der schwerflüchtigen Komponente

c_{OH} : Monomerenkonzentration

D: optische Weglänge

File: fortlaufende Spektrennummer

p: Druck

I: monomerer OH-Peak bei niedrigerer Wellenlänge

II: monomerer OH-Peak bei höherer Wellenlänge

T: Temperatur

γ : Bruchteil der freien Alkoholmoleküle

Tabelle 7.1: Das System 3-Hexanol + CO₂

B^{λ}_{10T} : 205,21·10⁷/cm³g⁻¹; B^{λ}_{KMB} : 1026,34·10⁷/cm³g⁻¹; $B^{\lambda*}_{OH}$: 248·10⁷/cm³g⁻¹

Tabelle 7.1a: HN50t

T: 323,4K D: 1,958 cm

File	P MPa	$c \cdot 10^3$ g cm ⁻³		$B^{\lambda} \cdot 10^7/M$ cm ⁻³ g ⁻¹		$c \cdot 10^3$ g cm ⁻³		$B^{\lambda*} \cdot 10^7/M$ cm ³ g ⁻¹		Y
		ges	10T	OH	I	II	I + II			
2	35,00	114,60	211,65	78,56	113,69	56,31	170,00	0,69		
4	45,00	118,20	212,07	79,67	110,54	56,61	167,15	0,67		
5	55,00	122,00	192,53	82,77	116,09	52,17	168,26	0,68		
8	65,00	125,10	200,56	83,44	106,16	59,25	165,41	0,67		
76	14,00	122,90	213,34	74,86	104,37	46,70	151,07	0,61		
77	12,00	120,00	211,53	71,57	101,09	46,83	147,92	0,60		
80	10,00	114,10	208,86	66,47	100,48	44,00	144,48	0,58		

Tabelle 7.1: Das System 3-Hexanol + CO₂

B^{λ}_{10T} : $205,21 \cdot 10^7 / \text{cm}^3 \text{g}^{-1}$; B^{λ}_{KMB} : $1026,34 \cdot 10^7 / \text{cm}^3 \text{g}^{-1}$; $B^{\lambda*}_{OH}$: $248 \cdot 10^7 / \text{cm}^3 \text{g}^{-1}$

Tabelle 7.1b: HN90t
HN125t

T: 362,8K D: 1,958 cm
T: 397,2K D: 1,958 cm

File	P MPa	$c \cdot 10^3$ g cm ⁻³	$B^{\lambda} \cdot 10^7 / M$ cm ⁻³ g ⁻¹	$c \cdot 10^3$ g cm ⁻³	OH	$B^{\lambda*} \cdot 10^7 / M$ cm ³ g ⁻¹			γ
						IOT	I	II	
10	55,00	110,50	211,07	84,35		127,45	127,45	61,87	189,32 0,76
11	65,00	114,80	205,55	87,09		127,40	127,40	60,74	188,14 0,76
90	16,00	107,20	185,54	22,31		10,96	10,96	40,66	51,62 0,21
91	20,00	120,50	185,25	74,66		111,05	111,05	42,61	153,66 0,62
94	18,00	115,60	185,29	70,37		109,40	109,40	41,57	150,97 0,61
14	73,00	109,20	207,92	86,67		148,05	148,05	48,79	196,84 0,79
82	22,00	94,60	198,85	67,51		135,60	135,60	41,38	176,98 0,71
83	26,00	105,70	193,83	74,05		131,38	131,38	42,35	173,73 0,70
86	32,00	116,20	194,64	79,95		121,36	121,36	49,27	170,63 0,69
87	38,00	123,30	194,06	85,40		124,66	124,66	47,11	171,77 0,69

Tabelle 7.1: Das System 3-Hexanol + CO₂

$B\lambda_{10T}$: 205,21·10⁷/cm³g⁻¹; $B\lambda_{KMB}$: 1026,34·10⁷/cm³g⁻¹; $B\lambda^*_{OH}$: 248·10⁷/cm³g⁻¹

Tabelle 7.1c: HN50g
HN90g
HN125g

T: 323,4K D: 0,480 cm
T: 362,8K D: 0,480 cm
T: 397,2K D: 0,480 cm

File	P MPa	c 10 ³ g cm ⁻³	$B\lambda \cdot 10^7/M$ cm ⁻³ g ⁻¹		c 10 ³ g cm ⁻³	$B\lambda^* \cdot 10^7/M$ cm ³ g ⁻¹			g
			10T	KMB		OH	I	II	I + II
3	45,00	118,20	202,44	1078,70	80,22		117,03	51,29	168,32 0,68
6	55,00	122,00	200,37	1075,38	82,19		114,34	52,73	167,07 0,67
7	65,00	125,10	192,87	1092,65	83,88		113,96	52,32	166,28 0,67
9	55,00	110,50	196,82	1039,41	85,58		137,54	54,54	192,08 0,77
12	65,00	114,80	206,20	1034,26	88,63		134,44	57,02	191,46 0,77
89	16,00	107,20	178,35	952,77	62,99		105,12	40,60	145,72 0,59
92	20,00	120,50	180,48	991,58	76,34		114,14	42,98	157,12 0,63
93	18,00	115,60	181,97	958,05	71,07		109,93	42,53	152,46 0,61
13	73,00	109,20	195,00	992,18	88,02		144,06	55,84	199,90 0,81
81	22,00	94,60	199,96	1005,83	69,35		135,79	46,01	181,80 0,73
84	26,00	105,70	199,56	987,06	76,62		134,17	45,61	179,78 0,72
85	32,00	116,20	193,79	1006,66	84,17		132,75	46,88	179,63 0,72
88	38,00	123,30	189,55	1016,07	88,30		130,27	47,34	177,61 0,72

Tabelle 7.1: Das System 3-Hexanol + CO₂

$$B^{\lambda}_{10T}: 205,21 \cdot 10^7 / \text{cm}^3 \text{g}^{-1}; B^{\lambda}_{\text{KMB}}: 1026,34 \cdot 10^7 / \text{cm}^3 \text{g}^{-1}; B^{\lambda*}_{\text{OH}}: 248 \cdot 10^7 / \text{cm}^3 \text{g}^{-1}$$

Tabelle 7.1d: GN50g
GN90g
GN125g

T: 323,4K D: 1,958 cm
T: 362,8K D: 1,958 cm
T: 397,2K D: 1,958 cm

File	P MPa	$c \cdot 10^3$ g cm ⁻³		A 10^7 cm		$c \cdot 10^3$ g cm ⁻³		$B^{\lambda*} \cdot 10^7/M$ cm ³ g ⁻¹		g
		ges	10T	KMB	OH	I	II	I + II		
16	9,00	7,15	2,96	13,84	6,14	169,22	43,86	213,08	0,86	
60	12,60	23,15	9,30	46,54	18,72	157,41	43,13	200,54	0,81	
61	12,00	19,50	8,23	37,11	15,65	156,39	42,64	199,03	0,80	
64	13,90	58,30	23,86	114,88	41,76	133,38	44,27	177,65	0,72	
65	13,50	40,55	16,38	80,96	30,05	140,06	43,75	183,81	0,74	
68	13,00	32,10	13,04	63,90	24,19	143,15	43,71	186,86	0,75	
36	12,00	22,40	9,51	42,36	18,17	161,95	39,17	201,12	0,81	
37	11,50	20,40	8,67	38,74	17,06	167,24	40,13	207,37	0,84	
40	11,00	18,00	7,63	34,11	15,37	172,40	39,35	211,75	0,85	
53	14,10	39,40	16,29	77,02	31,90	157,91	42,89	200,80	0,81	
56	13,40	31,65	13,05	61,98	25,34	158,19	40,34	198,53	0,80	
57	12,70	26,85	11,29	51,53	22,03	163,70	39,74	203,44	0,82	

Tabelle 7.1: Das System 3-Hexanol + CO₂

B^{λ}_{10T} : $205,21 \cdot 10^7 / \text{cm}^3 \text{g}^{-1}$; B^{λ}_{KMB} : $1026,34 \cdot 10^7 / \text{cm}^3 \text{g}^{-1}$; $B^{\lambda*}_{OH}$: $248 \cdot 10^7 / \text{cm}^3 \text{g}^{-1}$

Tabelle 7.1e: GN50b

T: 323,4K D: 1,958 cm

File	$\frac{P}{\text{MPa}}$	$\frac{c \cdot 10^3}{\text{g cm}^{-3}}$		$\frac{A \cdot 10^7}{\text{cm}}$		$\frac{c \cdot 10^3}{\text{g cm}^{-3}}$		$\frac{B^{\lambda*} \cdot 10^7 / \text{M}}{\text{cm}^3 \text{g}^{-1}}$		γ
		ges	KMB	OH	I	II	I + II			
71	9,40	14,90	29,97	11,35	145,33	43,53	188,86	0,76		
74	9,20	9,60	19,22	7,77	156,89	43,89	200,78	0,81		
112	9,20	8,30	16,78	6,60	153,03	44,30	197,33	0,80		
115	9,00	7,00	14,08	5,14	140,89	41,37	182,26	0,73		
119	8,80	5,20	10,51	4,54	170,70	45,97	216,67	0,87		
120	8,60	4,50	9,04	3,52	153,90	39,84	193,74	0,78		
125	8,40	3,80	7,74	3,47	181,31	45,29	226,60	0,91		

Tabelle 7.1: Das System 3-Hexanol + CO₂

B^{λ}_{10T} : $205,21 \cdot 10^7 / \text{cm}^3 \text{g}^{-1}$; B^{λ}_{KMB} : $1026,34 \cdot 10^7 / \text{cm}^3 \text{g}^{-1}$; $B^{\lambda*}_{OH}$: $248 \cdot 10^7 / \text{cm}^3 \text{g}^{-1}$

Tabelle 7.1f: FN50t

T: 323,4K D: 0,480 cm

File	$\frac{P}{\text{MPa}}$	$\frac{c}{\text{g cm}^{-3}}$	$\frac{A}{\text{cm}}$	$\frac{c}{\text{g cm}^{-3}}$		$\frac{B^{\lambda*}}{\text{cm}^3 \text{g}^{-1}}$		γ
				10T	OH	I	II	I + II
22	8,00	461,10	45,42		112,00	25,13	35,11	60,24
69	9,40	216,10	21,28		98,47	60,57	52,44	113,01
72	9,20	238,90	23,54		88,17	43,72	47,81	91,53
116	9,00	299,00	29,45		92,30	30,78	45,78	76,56
117	8,80	341,60	33,64		100,10	29,77	42,90	72,67
122	8,60	382,30	37,65		101,76	26,20	39,81	66,01
123	8,40	406,50	40,04		104,46	24,53	39,20	63,73

Tabelle 7.1: Das System 3-Hexanol + CO₂

B^{λ}_{10T} : 205,21·10⁷/cm³g⁻¹; B^{λ}_{KMB} : 1026,34·10⁷/cm³g⁻¹; $B^{\lambda*}_{OH}$: 248·10⁷/cm³g⁻¹

Tabelle 7.1g: GN90b

T: 362,8K D: 1,958 cm

File	P	c 10 ³	A 10 ⁷	c 10 ³		B ^{λ*} 10 ⁷ /M		γ	
	MPa	g cm ⁻³	cm	g cm ⁻³		cm ³ g ⁻¹			
				ges	KMB	OH	I		II
25	11,50	14,60	29,31		12,57	172,04	41,42	213,46	0,86
26	11,00	12,70	25,45		11,15	176,06	41,66	217,72	0,88
31	10,60	10,60	19,85		9,06	207,02	43,08	250,10	0,91
32	10,00	8,80	17,75		8,32	194,83	39,58	234,41	0,95

Tabelle 7.1: Das System 3-Hexanol + CO₂

B^{λ}_{10T} : $205,21 \cdot 10^7 / \text{cm}^3 \text{g}^{-1}$; B^{λ}_{KMB} : $1026,34 \cdot 10^7 / \text{cm}^3 \text{g}^{-1}$; B^{λ}_{OH} : $248 \cdot 10^7 / \text{cm}^3 \text{g}^{-1}$

Tabelle 7.1h: FN90t

T: 362,8K D: 0,480 cm

File	P MPa	c 10 ³		A 10 ⁷ cm	c 10 ³		B ^λ * 10 ⁷ /M			Y
		g cm ⁻³			g cm ⁻³		cm ³ g ⁻¹			
		ges	10T		OH	I	II	I + II		
23	11,50	445,50	43,88		162,21	41,21	49,09	90,30	0,36	
28	11,00	464,00	45,71		165,21	39,69	48,61	88,30	0,36	
29	10,60	489,50	48,22		167,97	38,14	46,96	85,10	0,34	
34	10,00	508,20	50,06		173,51	39,92	44,75	84,67	0,34	
62	12,00	410,00	40,39		161,64	46,77	51,00	97,77	0,39	
63	13,90	259,30	25,54		123,63	62,04	56,20	118,24	0,48	
66	13,50	313,90	30,92		137,88	56,14	52,79	108,93	0,44	
67	13,00	344,80	33,96		146,18	53,50	51,64	105,14	0,42	

Tabelle 7.1: Das System 3-Hexanol + CO₂

B^{λ}_{1OT} : $205,21 \cdot 10^7 / \text{cm}^3 \text{g}^{-1}$; B^{λ}_{KMB} : $1026,34 \cdot 10^7 / \text{cm}^3 \text{g}^{-1}$; $B^{\lambda*}_{OH}$: $248 \cdot 10^7 / \text{cm}^3 \text{g}^{-1}$

Tabelle 7.1i: GN125t
GN125b

T: 397,2K D: 1,958 cm
T: 397,2K D: 1,985 cm

File	P MPa	c 10 ³ g cm ⁻³ ges	A 10 ⁷ cm 1OT	c 10 ³ g cm ⁻³ OH	B ^{λ*} 10 ⁷ /M cm ³ g ⁻¹	I	II	I + II	γ
48	15,90	86,10	34,62	62,94	139,72	41,56	181,28	0,73	
49	15,40	64,90	26,09	49,31	145,31	43,13	188,44	0,76	
52	14,70	49,60	19,93	38,03	148,15	41,98	190,13	0,77	

File	P MPa	c 10 ³ g cm ⁻³ ges	A 10 ⁷ cm KMB	c 10 ³ g cm ⁻³ OH	B ^{λ*} 10 ⁷ /M cm ³ g ⁻¹	I	II	I + II	γ
42	10,50	15,00	30,31	13,88	188,42	41,03	229,45	0,93	
46	10,00	13,60	27,42	12,80	193,17	40,33	233,50	0,94	

Tabelle 7.1: Das System 3-Hexanol + CO₂

B^{λ}_{10T} : $205,21 \cdot 10^7 / \text{cm}^3 \text{g}^{-1}$; B^{λ}_{KMB} : $1026,34 \cdot 10^7 / \text{cm}^3 \text{g}^{-1}$; $B^{\lambda*}_{OH}$: $248 \cdot 10^7 / \text{cm}^3 \text{g}^{-1}$

Tabelle 7.1j: FN125t

T: 397,2K D: 0,480 cm

File	P	$c \cdot 10^3$	$A \cdot 10^7$	$c \cdot 10^3$	$\frac{B^{\lambda*} \cdot 10^7 / M}{\text{cm}^3 \text{ g}^{-1}}$	γ
	MPa	$\frac{\text{g cm}^{-3}}$	$\frac{\text{cm}}{10T}$	$\frac{\text{g cm}^{-3}}{\text{OH}}$	$\frac{\text{cm}^3 \text{ g}^{-1}}{\text{I} + \text{II}}$	
35	12,00	481,00	47,38	205,67	53,77	0,43
38	11,50	496,80	48,93	205,27	54,35	0,41
39	11,00	513,80	50,61	208,69	50,77	0,41
43	10,50	522,10	51,62	214,42	53,20	0,41
44	10,00	539,90	53,18	213,09	51,78	0,39
47	15,90	304,20	29,97	162,20	59,36	0,53
50	15,40	331,70	32,67	172,15	55,29	0,52
51	14,70	375,00	36,93	185,69	56,97	0,50
54	14,10	402,20	39,62	195,38	54,13	0,49
55	13,40	449,00	44,23	203,48	56,34	0,45
58	12,70	462,50	45,55	207,55	53,68	0,45

Tabelle 7.2: Das System 3-Hexanol + CClF₃

B^{λ}_{10T} : $207,68 \cdot 10^7 / \text{cm}^3 \text{g}^{-1}$; B^{λ}_{KMB} : $1155,77 \cdot 10^7 / \text{cm}^3 \text{g}^{-1}$; B^{λ}_{OH} : $248 \cdot 10^7 / \text{cm}^3 \text{g}^{-1}$

Tabelle 7.2a: HU50t

T: 323,4K D: 0,480 cm
1,958 cm

File	P MPa	c 10 ³ g cm ⁻³	B ^λ 10 ⁷ /M cm ⁻³ g ⁻¹	c 10 ³ g cm ⁻³	OH	B ^λ * 10 ⁷ /M cm ³ g ⁻¹		Y
						I	II	
2	20,00	113,10	215,15	39,99	63,54	24,15	87,69	0,35
3	30,00	121,20	210,21	41,42	61,24	23,51	84,75	0,34
4	30,00	121,20	199,50	38,89	57,65	21,93	79,58	0,32
7	40,00	124,40	201,14	39,86	57,04	22,42	79,46	0,32
8	40,00	124,40	211,30	42,42	60,84	23,73	84,57	0,34
9	50,00	128,30	203,53	42,63	59,22	23,19	82,41	0,33
10	50,00	128,30	197,82	40,51	56,48	21,82	78,30	0,32
13	60,00	131,40	196,34	40,36	54,87	21,31	76,18	0,31
14	60,00	131,40	207,46	43,03	58,25	22,96	81,21	0,33
15	70,00	134,10	205,52	42,80	56,47	22,68	79,15	0,32
16	70,00	134,10	197,02	40,96	54,14	21,61	75,75	0,31

Tabelle 7.2: Das System 3-Hexanol + CCLF₃

B^{λ}_{10T} : $207,68 \cdot 10^7 / \text{cm}^3 \text{g}^{-1}$; B^{λ}_{KMB} : $1155,77 \cdot 10^7 / \text{cm}^3 \text{g}^{-1}$; $B^{\lambda*}_{OH}$: $248 \cdot 10^7 / \text{cm}^3 \text{g}^{-1}$

Tabelle 7.2b: HU90t
HU125t

T: 362,8K D: 0,480 cm
T_i: 397,2K 1,958 cm

File	P MPa	c 10 ³ g cm ⁻³	$B^{\lambda} 10^7 / M$ cm ⁻³ g ⁻¹	c 10 ³ g cm ⁻³	OH	I	II	I + II	γ
		ges	10T						
19	40,00	114,90	209,26	66,34		107,77	35,41	143,18	0,58
20	40,00	114,90	215,88	68,12		109,31	37,71	147,02	0,59
21	50,00	119,80	215,14	69,30		106,02	37,44	143,46	0,58
22	50,00	119,80	202,55	67,47		104,53	35,15	139,68	0,56
25	60,00	123,70	203,44	68,35		102,35	34,69	137,04	0,55
26	60,00	123,70	212,84	70,22		103,90	36,89	140,79	0,57
27	70,00	127,10	214,45	71,03		102,45	36,14	138,59	0,56
28	70,00	127,10	201,82	68,93		99,05	35,45	134,50	0,54
31	50,00	112,30	208,09	81,03		137,99	40,96	178,95	0,72
32	50,00	112,30	216,47	80,87		136,74	41,85	178,59	0,72
33	60,00	116,90	215,45	82,90		133,17	42,71	175,88	0,71
34	60,00	116,90	204,29	83,84		137,03	40,83	177,86	0,72
37	70,00	120,90	201,93	84,22		131,94	40,82	172,76	0,70
38	70,00	120,90	210,01	83,98		128,60	43,66	172,26	0,69

Tabelle 7.2: Das System 3-Hexanol + CClF₃

B^{λ}_{10T} : $207,68 \cdot 10^7 / \text{cm}^3 \text{g}^{-1}$; B^{λ}_{KMB} : $1155,77 \cdot 10^7 / \text{cm}^3 \text{g}^{-1}$; $B^{\lambda*}_{\text{OH}}$: $248 \cdot 10^7 / \text{cm}^3 \text{g}^{-1}$

Tabelle 7.2c: HU50c
HU90c
HU125c

T: 323,4K D: 0,480 cm
T: 362,8K D: 0,480 cm
T: 397,2K D: 0,480 cm

File	P MPa	c 10 ³ g cm ⁻³	B ^λ 10 ⁷ /M cm ⁻³ g ⁻¹
		ges	KMB
5	30,00	121,20	1152,48
6	40,00	124,40	1154,76
11	50,00	128,30	1179,47
12	60,00	131,40	1172,11
17	70,00	134,10	1169,48

File	P MPa	c 10 ³ g cm ⁻³	B ^λ 10 ⁷ /M cm ⁻³ g ⁻¹
		ges	KMB
18	40,00	114,90	1153,41
23	50,00	119,80	1154,50
24	60,00	123,70	1163,17
29	70,00	127,10	1119,89
30	50,00	112,30	1144,21
35	60,00	116,90	1098,70
36	70,00	120,90	1124,52

Tabelle 7.2: Das System 3-Hexanol + CClF_3

B^{λ}_{10T} : $207,68 \cdot 10^7 / \text{cm}^3 \text{g}^{-1}$; B^{λ}_{KMB} : $1155,77 \cdot 10^7 / \text{cm}^3 \text{g}^{-1}$; $B^{\lambda*}_{OH}$: $248 \cdot 10^7 / \text{cm}^3 \text{g}^{-1}$

Tabelle 7.2d: GU50t

T: 323,4K D: 1,958 cm

File	$\frac{P}{\text{MPa}}$	$\frac{c \cdot 10^3}{\text{g cm}^{-3}}$	$\frac{A \cdot 10^7}{\text{cm}}$	$\frac{c \cdot 10^3}{\text{g cm}^{-3}}$		$\frac{B^{\lambda*} \cdot 10^7 / \text{M}}{\text{cm}^3 \text{g}^{-1}}$		γ
				10T	OH	I	II	I + II
80	7,60	111,00	45,13		34,45	54,39	22,58	76,97
81	7,40	94,10	38,30		29,87	57,01	21,70	78,71
84	7,20	81,80	33,28		28,19	62,55	22,92	85,47
85	7,00	74,50	30,30		26,27	64,06	23,40	87,46
88	6,70	60,20	24,49		22,74	70,09	23,58	93,67
89	6,40	47,20	19,28		19,57	78,42	24,40	102,82
92	6,00	33,00	13,44		15,27	89,41	25,38	114,79

Tabelle 7.2: Das System 3-Hexanol + CClF_3

B^{λ}_{10T} : $207,68 \cdot 10^7 / \text{cm}^3 \text{g}^{-1}$; B KMB: $1155,77 \cdot 10^7 / \text{cm}^3 \text{g}^{-1}$; $B^{\lambda*}_{\text{OH}}$: $248 \cdot 10^7 / \text{cm}^3 \text{g}^{-1}$

Tabelle 7.2e: FU50t

T: 323,4K D: 0,480 cm

File	P MPa	$C \cdot 10^3$ g cm ⁻³		$A \cdot 10^7$ cm		$c \cdot 10^3$ g cm ⁻³		I	$B^{\lambda*} \cdot 10^7/M$ cm ³ g ⁻¹		γ
		ges	10T	OH	II	I + II					
79	7,60	359,20	35,80			64,11		25,65	18,61	44,26	0,18
82	7,40	384,80	38,36			67,88		25,47	18,28	43,75	0,18
83	7,20	401,60	40,03			68,68		24,10	18,31	42,41	0,17
86	7,00	410,10	40,88			70,46		24,24	18,37	42,61	0,17
87	6,70	423,90	42,26			71,36		23,74	18,01	41,75	0,17
90	6,40	440,80	43,94			73,21		22,99	18,20	41,19	0,17
91	6,00	462,30	46,09			74,51		22,26	17,71	39,97	0,16

Tabelle 7.2: Das System 3-Hexanol + CClF_3

B^{λ}_{10T} : $207,68 \cdot 10^7 / \text{cm}^3 \text{g}^{-1}$; B^{λ}_{KMB} : $1155,77 \cdot 10^7 / \text{cm}^3 \text{g}^{-1}$; B^{λ}_{OH} : $248 \cdot 10^7 / \text{cm}^3 \text{g}^{-1}$

Tabelle 7.2f: GU90t

T: 362,8K D: 1,958 cm

File	$\frac{P}{\text{MPa}}$	$c \cdot 10^3$ $\frac{\text{g}}{\text{cm}^3}$	$A \cdot 10^7$ $\frac{\text{cm}}{\text{cm}}$	$c \cdot 10^3$ $\frac{\text{g}}{\text{cm}^3}$		$B^{\lambda*} \cdot 10^7 / M$ $\frac{\text{cm}^3 \text{g}^{-1}}{\text{cm}^3 \text{g}^{-1}}$		γ
				OH	I	II	I + II	
58	9,90	97,70	39,71	54,23	101,46	36,20	137,66	0,56
59	9,70	72,60	29,54	36,02	93,66	29,40	123,06	0,50
62	9,40	59,40	24,17	35,68	114,73	34,25	148,98	0,60
63	9,20	55,10	22,15	33,84	117,21	35,12	152,33	0,61
66	9,00	47,40	19,26	29,56	120,82	33,85	154,67	0,62
67	8,70	37,40	15,20	24,48	128,49	33,81	162,30	0,65
70	8,40	29,80	12,14	20,20	134,74	33,35	168,09	0,68
71	8,10	25,40	10,34	17,79	140,89	32,82	173,71	0,70
74	7,70	17,80	7,25	13,28	152,27	32,82	185,09	0,75
75	7,40	14,90	6,05	11,41	157,64	32,25	189,89	0,77
78	7,00	11,30	4,60	9,40	172,47	33,94	206,41	0,83

Tabelle 7.2: Das System 3-Hexanol + CClF₃

B^{λ}_{10T} : $207,68 \cdot 10^7 / \text{cm}^3 \text{g}^{-1}$; B^{λ}_{KMB} : $1155,77 \cdot 10^7 / \text{cm}^3 \text{g}^{-1}$; B^{λ}_{OH} : $248 \cdot 10^7 / \text{cm}^3 \text{g}^{-1}$

Tabelle 7.2g: FU90t

T: 362,8K D: 0,480 cm

File	P MPa	c 10 ³ g cm ⁻³	A 10 ⁷ cm	c 10 ³ g cm ⁻³		B ^λ 10 ⁷ /M cm ³ g ⁻¹			γ
				10T	OH	I	II	I + II	
57	9,90	318,70	31,77		109,26	50,65	34,37	85,02	0,34
60	9,70	353,00	35,19		129,64	55,93	35,15	91,08	0,37
61	9,40	383,10	38,19		123,02	46,63	33,01	79,64	0,32
64	9,20	391,60	39,04		124,52	45,96	32,90	78,86	0,32
65	9,00	409,60	40,83		125,23	44,44	31,38	75,82	0,31
68	8,70	431,10	42,98		133,48	44,35	32,44	76,79	0,31
69	8,40	449,80	44,84		133,72	40,80	32,93	73,73	0,30
72	8,10	466,00	46,45		136,76	39,79	32,99	72,78	0,29
73	7,70	489,90	48,84		143,55	40,92	31,75	72,67	0,29
76	7,40	506,00	50,44		145,03	38,94	32,14	71,08	0,29
77	7,00	527,50	52,59		147,51	37,81	31,54	69,35	0,28

Tabelle 7.2: Das System 3-Hexanol + CClF₃

B^{λ}_{1OT} : $207,68 \cdot 10^7 / \text{cm}^3 \text{g}^{-1}$; B^{λ}_{KMB} : $1155,77 \cdot 10^7 / \text{cm}^3 \text{g}^{-1}$; $B^{\lambda*}$: $248 \cdot 10^7 / \text{cm}^3 \text{g}^{-1}$
OH:

Tabelle 7.2h: GU125t

T: 397,2K D: 1,958 cm

File	P MPa	c 10 ³ g cm ⁻³	A 10 ⁷ cm		c 10 ³ g cm ⁻³		B ^{λ*} 10 ⁷ /M cm ³ g ⁻¹		γ
			10T	OH	I	II	I + II		
40	9,30	41,70	16,96	30,90	147,40	36,38	183,78	0,74	
41	9,10	37,90	15,41	28,50	150,68	35,83	186,51	0,75	
44	8,90	34,50	14,05	25,79	149,68	35,68	185,36	0,75	
45	8,60	29,70	12,08	22,90	156,50	34,68	191,18	0,77	
48	8,30	26,10	10,60	20,68	161,71	34,83	196,54	0,79	
49	8,00	23,80	9,67	18,50	159,38	33,39	192,77	0,78	
52	7,70	21,70	8,84	17,26	163,39	33,91	197,30	0,80	
53	7,40	19,70	7,99	15,70	164,86	32,82	197,68	0,80	
56	7,00	17,00	6,91	13,92	170,34	32,69	203,03	0,82	

Tabelle 7.2: Das System 3-Hexanol + CClF₃

B^{λ}_{1OT} : $207,68 \cdot 10^7 / \text{cm}^3 \text{g}^{-1}$; B^{λ}_{KMB} : $1155,77 \cdot 10^7 / \text{cm}^3 \text{g}^{-1}$; B^{λ}_{OH} : $248 \cdot 10^7 / \text{cm}^3 \text{g}^{-1}$

Tabelle 7.2i FU125t

T: 397,2K D: 0,480 cm

File	P MPa	$C \cdot 10^3$ g cm ⁻³		$A \cdot 10^7$ cm		$c \cdot 10^3$ g cm ⁻³		OH	I	$B^{\lambda*} \cdot 10^7/M$ cm ³ g ⁻¹		γ
		ges		10T		II				I + II		
39	9,30	436,80		43,54		183,53			61,39	42,81		0,42
42	9,10	446,20		44,49		186,11			59,43	44,01		0,42
43	8,90	456,40		45,49		188,96			59,36	43,32		0,41
46	8,60	475,60		47,41		196,36			58,97	43,42		0,41
47	8,30	492,90		49,14		201,00			54,86	46,27		0,41
50	8,00	504,60		50,24		200,69			53,91	44,84		0,40
51	7,70	511,30		50,97		200,91			54,50	42,95		0,39
54	7,40	521,60		52,00		204,92			53,28	44,15		0,39
55	7,00	536,30		53,46		209,63			53,69	43,25		0,39

Tabelle 7.3: Das System 3-Methyl-3-pentanol + CO₂

B^{λ}_{10T} : $234,12 \cdot 10^7 / \text{cm}^3 \text{g}^{-1}$; B^{λ}_{KMB} : $1305,44 \cdot 10^7 / \text{cm}^3 \text{g}^{-1}$; $B^{\lambda*}_{OH}$: $110 \cdot 10^7 / \text{cm}^3 \text{g}^{-1}$

Tabelle 7.3a: HP50t

T: 323,4K D: 1,958 cm

File	$\frac{P}{\text{MPa}}$	$\frac{c \cdot 10^3}{\text{g cm}^{-3}}$	$\frac{B^{\lambda} \cdot 10^7 / \text{M}}{\text{cm}^{-3} \text{g}^{-1}}$	$\frac{c \cdot 10^3}{\text{g cm}^{-3}}$		$\frac{B^{\lambda*} \cdot 10^7 / \text{M}}{\text{cm}^3 \text{g}^{-1}}$		γ
				ges	10T	OH	OH	
2	20,00	127,20	245,45			64,05	55,39	0,50
3	25,00	132,10	243,08			62,93	52,40	0,48
6	30,00	135,80	241,05			63,47	51,41	0,47
7	40,00	141,60	237,24			64,21	49,88	0,45
10	50,00	146,00	235,27			64,88	48,88	0,44
11	60,00	149,70	233,47			67,21	49,39	0,45
14	70,00	154,30	230,10			66,85	47,66	0,43

Tabelle 7.3: Das System 3-Methyl-3-pentanol + CO₂

B^{λ}_{10T} : $234,12 \cdot 10^7 / \text{cm}^3 \text{g}^{-1}$; B^{λ}_{KMB} : $1305,44 \cdot 10^7 / \text{cm}^3 \text{g}^{-1}$; $B^{\lambda*}_{OH}$: $110 \cdot 10^7 / \text{cm}^3 \text{g}^{-1}$

Tabelle 7.3b: HP90t
HP110t

T: 362,8K D: 1,958 cm
T: 381,6K D: 1,985 cm

File	P MPa	c 10 ³ g cm ⁻³	$B^{\lambda} 10^7 / M$ cm ⁻³ g ⁻¹	10T	c 10 ³ g cm ⁻³	$B^{\lambda*} 10^7 / M$ cm ³ g ⁻¹	γ
16	35,00	121,70	242,05		66,21	59,85	0,54
17	40,00	125,90	238,93		66,96	58,50	0,53
20	50,00	132,70	235,98		67,05	55,58	0,51
21	60,00	138,00	233,51		69,01	55,01	0,50
24	70,00	142,20	230,93		70,60	54,62	0,50
70	42,00	110,90	235,99		65,12	64,59	0,59
71	50,00	114,50	237,96		65,99	63,39	0,58
74	60,00	120,20	233,52		65,61	60,04	0,55
75	70,00	125,00	232,73		66,35	58,39	0,53

Tabelle 7.3: Das System 3-Methyl-3-pentanol + CO₂

B^{λ}_{10T} : $234,12 \cdot 10^7 / \text{cm}^3 \text{g}^{-1}$; B^{λ}_{KMB} : $1305,44 \cdot 10^7 / \text{cm}^3 \text{g}^{-1}$; $B^{\lambda*}$ OH: $110 \cdot 10^7 / \text{cm}^3 \text{g}^{-1}$

Tabelle 7.3c: HP50g

T: 323,4K D: 0,480 cm

File	P MPa	$c \cdot 10^3$ g cm ⁻³	$B^{\lambda} \cdot 10^7 / M$ cm ⁻³ g ⁻¹	10T	KMB	$c \cdot 10^3$ g cm ⁻³		$B^{\lambda*} \cdot 10^7 / M$ cm ⁻³ g ⁻¹		γ
						ges	OH	OH	OH	
1	20,00	127,20	237,55	237,55	1316,42		74,10	64,08	0,58	
4	25,00	131,10	238,58	238,58	1335,08		75,64	63,46	0,58	
5	30,00	135,80	236,97	236,97	1300,10		77,17	62,51	0,57	
8	40,00	141,60	230,90	230,90	1323,62		80,10	62,22	0,57	
9	50,00	146,00	230,65	230,65	1346,74		80,92	60,97	0,55	
12	60,00	149,70	229,13	229,13	1340,64		83,06	61,04	0,55	
13	70,00	154,30	226,63	226,63	1331,35		84,21	60,03	0,55	

Tabelle 7.3: Das System 3-Methyl-3-pentanol + CO₂

B^{λ}_{10T} : $234,12 \cdot 10^7 / \text{cm}^3 \text{g}^{-1}$; B^{λ}_{KMB} : $1305,44 \cdot 10^7 / \text{cm}^3 \text{g}^{-1}$; $B^{\lambda*}_{OH}$: $110 \cdot 10^7 / \text{cm}^3 \text{g}^{-1}$

Tabelle 7.3d: HP90g
HP110g

T: 362,8K D: 0,480 cm
T: 381,6K D: 0,480 cm

File	P MPa	$c \cdot 10^3$ g cm ⁻³	$B^{\lambda} \cdot 10^7 / M$ cm ⁻³ g ⁻¹	10T	KMB	$c \cdot 10^3$ g cm ⁻³		$B^{\lambda*} \cdot 10^7 / M$ cm ³ g ⁻¹		γ
						ges	OH	OH	OH	
15	35,00	121,70	228,43		1300,20		79,33		71,70	0,65
18	40,00	125,90	234,80		1291,97		81,08		70,84	0,64
19	50,00	132,70	232,26		1305,71		84,38		69,95	0,64
22	60,00	138,00	228,05		1297,48		85,98		68,54	0,62
23	70,00	142,20	227,67		1316,90		88,30		68,30	0,62
69	42,00	110,90	230,15		1237,67		73,25		72,66	0,66
72	50,00	114,50	231,32		1273,93		77,65		74,60	0,68
73	60,00	120,20	231,81		1305,67		79,92		73,14	0,66
76	70,00	125,00	229,82		1763,61		82,25		72,38	0,66

Tabelle 7.3: Das System 3-Methyl-3-pentanol + CO₂

B^{λ}_{10T} : 234,12·10⁷/cm³g⁻¹; B^{λ}_{KMB} : 1305,44·10⁷/cm³g⁻¹; $B^{\lambda*}_{OH}$: 110·10⁷/cm³g⁻¹

Tabelle 7.3e: GP50g
GP90g
GP110g

T: 323,4K D: 1,958 cm
T: 362,8K D: 1,958 cm
T: 381,6K D: 1,958 cm

File	P MPa	C 10 ³ g cm ⁻³	A 10 ⁷ cm	10T	KMB	C 10 ³ g cm ⁻³	B ^{λ*} 10 ⁷ /M cm ³ g ⁻¹	Y
		ges				OH	OH	
46	9,20	10,00	4,90	23,54	6,86	75,42	0,69	
42	12,30	28,40	13,84	67,69	19,03	73,71	0,67	
43	12,00	24,50	11,97	58,31	17,15	76,98	0,70	
58	11,40	19,30	9,48	45,84	13,93	79,37	0,72	
98	12,70	30,70	14,72	74,87	21,09	75,57	0,69	
100	12,40	27,80	13,31	67,69	19,55	77,34	0,70	
101	12,00	25,40	12,35	61,20	17,90	77,53	0,70	
104	11,50	21,30	10,49	49,99	15,43	79,71	0,72	
105	11,00	19,30	9,36	46,21	13,94	79,45	0,72	
108	10,50	16,20	7,92	38,50	11,95	81,15	0,74	

Tabelle 7.3: Das System 3-Methyl-3-pentanol + CO₂

B^{λ}_{10T} : $234,12 \cdot 10^7 / \text{cm}^3 \text{g}^{-1}$; B^{λ}_{KMB} : $1305,44 \cdot 10^7 / \text{cm}^3 \text{g}^{-1}$; $B^{\lambda*}_{OH}$: $110 \cdot 10^7 / \text{cm}^3 \text{g}^{-1}$

Tabelle 7.3f: GP50b

T: 323,4K D: 1,958 cm

File	P MPa	c 10 ³		A 10 ⁷		c 10 ³		Bλ* 10 ⁷ /M		γ
		g cm ⁻³		cm		g cm ⁻³		cm ³ g ⁻¹		
		ges	KMB	OH	OH					
48	9,00	8,70	22,19	6,94	87,71	0,80				
51	8,80	7,20	18,30	6,11	93,37	0,85				
54	8,60	6,00	15,42	4,99	91,52	0,83				
122	9,40	12,00	30,55	9,38	85,94	0,78				
123	9,10	9,60	24,55	7,81	89,52	0,81				
128	8,90	8,20	21,03	6,08	81,56	0,74				
129	8,70	6,90	17,61	5,33	85,01	0,77				
134	8,50	5,20	13,29	4,54	96,01	0,87				
135	8,30	4,80	12,28	4,08	93,40	0,85				
140	8,00	3,25	8,83	2,60	88,01	0,80				

Tabelle 7.3: Das System 3-Methyl-3-pentanol + CO₂

B^{λ}_{10T} : $234,12 \cdot 10^7 / \text{cm}^3 \text{g}^{-1}$; B^{λ}_{KMB} : $1305,44 \cdot 10^7 / \text{cm}^3 \text{g}^{-1}$; $B^{\lambda*}_{OH}$: $110 \cdot 10^7 / \text{cm}^3 \text{g}^{-1}$

Tabelle 7.3g: FP50t

T: 323,4K D: 0,480 cm

File	$\frac{P}{\text{MPa}}$	$\frac{c \cdot 10^3}{\text{g cm}^{-3}}$	$\frac{A \cdot 10^7}{\text{cm}}$	$\frac{c \cdot 10^3}{\text{g cm}^{-3}}$		$\frac{B^{\lambda*} \cdot 10^7 / M}{\text{cm}^3 \text{ g}^{-1}}$		γ
		ges	10T	OH	OH			
120	9,30	151,30	17,00	74,23	53,96	0,49		
125	9,10	172,40	19,38	81,80	52,20	0,47		
126	8,90	204,90	23,02	92,06	49,42	0,45		
131	8,70	240,90	27,07	101,38	46,29	0,42		
132	8,50	275,60	30,97	109,74	43,80	0,40		
137	8,30	324,60	36,47	119,90	40,63	0,37		
138	8,00	383,00	43,04	127,03	36,48	0,33		

Tabelle 7.3: Das System 3-Methyl-3-pentanol + CO₂

B^{λ}_{10T} : $234,12 \cdot 10^7 / \text{cm}^3 \text{g}^{-1}$; B^{λ}_{KMB} : $1305,44 \cdot 10^7 / \text{cm}^3 \text{g}^{-1}$; $B^{\lambda*}_{OH}$: $110 \cdot 10^7 / \text{cm}^3 \text{g}^{-1}$

Tabelle 7.3h: GP90t

T: 362,8K D: 1,958 cm

File	P MPa	$c \cdot 10^3$ g cm ⁻³		$A \cdot 10^7$ cm		$c \cdot 10^3$ g cm ⁻³		$B^{\lambda*} \cdot 10^7 / M$ cm ³ g ⁻¹		γ
		ges		10T		OH		OH		
34	13,60	70,30		32,23		42,30		66,19		0,60
35	13,30	59,60		27,30		31,45		58,05		0,53
38	13,00	42,80		19,63		27,37		70,34		0,64
39	12,60	35,10		16,11		21,92		68,69		0,62
57	11,80	25,50		11,69		16,05		69,22		0,63

Tabelle 7.3: Das System 3-Methyl-3-pentanol + CO₂

B^{λ}_{10T} : $234,12 \cdot 10^7 / \text{cm}^3 \text{g}^{-1}$; B^{λ}_{KMB} : $1305,44 \cdot 10^7 / \text{cm}^3 \text{g}^{-1}$; $B^{\lambda*}_{OH}$: $110 \cdot 10^7 / \text{cm}^3 \text{g}^{-1}$

Tabelle 7.3i: FP90t

T: 362,8K D: 0,480 cm

File	P	c 10 ³	A 10 ⁷	c 10 ³	Bλ* 10 ⁷ /M	Y
	MPa	g cm ⁻³	cm	g cm ⁻³	cm ³ g ⁻¹	
		ges	10T	OH	OH	
33	13,60	226,50	25,46	116,90	56,77	0,52
36	13,30	264,00	29,67	130,79	54,50	0,50
37	13,00	290,60	32,66	139,09	52,65	0,48
40	12,60	328,00	36,86	152,20	51,04	0,46
41	12,30	341,80	38,41	156,17	50,26	0,46
44	12,00	367,80	41,34	163,61	48,93	0,44
56	11,80	372,50	41,86	164,26	48,50	0,44
59	11,40	403,70	45,36	170,76	46,53	0,42
60	11,10	420,90	47,30	175,09	45,76	0,42
65	10,80	450,70	50,65	184,60	45,05	0,41
66	10,50	457,80	51,45	185,04	44,46	0,40

Tabelle 7.3: Das System 3-Methyl-3-pentanol + CO₂

B^{λ}_{10T} : $234,12 \cdot 10^7 / \text{cm}^3 \text{g}^{-1}$; B^{λ}_{KMB} : $1305,44 \cdot 10^7 / \text{cm}^3 \text{g}^{-1}$; $B^{\lambda*}_{OH}$: $110 \cdot 10^7 / \text{cm}^3 \text{g}^{-1}$

Tabelle 7.3j: GP110t

T: 381,6K D: 1,958 cm

File	P MPa	$c \cdot 10^3$ g cm ⁻³		$A \cdot 10^7$ cm		$c \cdot 10^3$ g cm ⁻³		$B^{\lambda*} \cdot 10^7/M$ cm ³ g ⁻¹		γ
		ges		10T		OH		OH		
84	14,70	81,40		37,30		48,12		65,03	0,59	
86	15,00	102,20		46,87		60,33		64,94	0,59	
87	14,40	70,40		32,28		38,63		60,36	0,55	
90	14,10	56,00		25,65		35,36		69,45	0,63	
91	13,80	51,60		23,65		32,62		69,54	0,63	
94	13,40	42,10		19,31		27,24		71,18	0,65	
95	13,00	36,60		16,77		23,91		71,85	0,65	

Tabelle 7.3: Das System 3-Methyl-3-pentanol + CO₂

B^{λ}_{10T} : $234,12 \cdot 10^7 / \text{cm}^3 \text{g}^{-1}$; B^{λ}_{KMB} : $1305,44 \cdot 10^7 / \text{cm}^3 \text{g}^{-1}$; $B^{\lambda*}_{OH}$: $110 \cdot 10^7 / \text{cm}^3 \text{g}^{-1}$

Tabelle 7.3k: FP110t

T: 381.6K D: 0,480 cm

File	P	c 10 ³	A 10 ⁷	c 10 ³	B ^{λ*} 10 ⁷ /M	γ
	MPa	g cm ⁻³	cm	g cm ⁻³	cm ³ g ⁻¹	
	ges	10T	OH	OH		
83	14,70	269,50	30,29	140,19	57,22	0,52
85	15,00	264,70	29,74	142,96	59,41	0,54
88	14,40	296,90	33,36	154,13	57,10	0,52
89	14,10	315,50	35,46	160,99	56,13	0,51
92	13,80	334,80	37,62	168,95	55,51	0,50
93	13,40	357,00	40,12	178,62	55,04	0,50
96	13,00	377,20	42,38	186,00	54,24	0,49
97	12,70	394,30	44,31	187,06	52,18	0,47
99	12,40	401,90	45,16	191,71	52,47	0,48
102	12,00	428,50	48,15	196,40	50,42	0,46
103	11,50	457,20	51,38	201,76	48,54	0,44
106	11,00	468,10	52,60	207,94	48,86	0,44
107	10,50	490,80	55,15	210,70	47,22	0,43
110	10,00	506,40	56,91	213,90	46,46	0,42

Tabelle 7.4: Das System 3-Methyl-3-pentanol + CClF_3

B_{10T}^{λ} : $236,44 \cdot 10^7 / \text{cm}^3 \text{g}^{-1}$; B_{KMB}^{λ} : $1315,97 \cdot 10^7 / \text{cm}^3 \text{g}^{-1}$; $B^{\lambda*} \text{OH}$: $110 \cdot 10^7 / \text{cm}^3 \text{g}^{-1}$

Tabelle 7.4a: HT50t

T: 323,4K D: 0,480 cm
1,958 cm

File	P MPa	c 10^3 g cm $^{-3}$	$B^{\lambda} 10^7 / \text{M}$ cm $^{-3} \text{g}^{-1}$	$c 10^3$ g cm $^{-3}$		$B^{\lambda*} 10^7 / \text{M}$ cm $^3 \text{g}^{-1}$		γ
				OH	OH	OH	OH	
2	20,00	121,30	246,51	46,96	42,58	0,39		
3	30,00	128,10	243,12	47,90	41,13	0,37		
4	30,00	128,10	239,48	48,46	41,61	0,38		
7	40,00	133,00	234,90	48,20	39,87	0,36		
8	40,00	133,00	239,93	48,65	40,24	0,37		
9	50,00	137,00	235,49	49,28	39,56	0,36		
10	50,00	137,00	233,48	49,18	39,49	0,36		
13	60,00	140,20	230,54	49,03	38,47	0,35		
14	60,00	140,20	236,24	48,43	38,00	0,35		
15	70,00	143,10	234,08	49,10	37,75	0,34		
16	70,00	143,10	230,76	49,28	37,88	0,34		

Tabelle 7.4: Das System 3-Methyl-3-pentanol + CClF₃

B^{λ}_{10T} : 236,44·10⁷/cm³g⁻¹; B^{λ}_{KMB} : 1315,97·10⁷/cm³g⁻¹; $B^{\lambda*}_{OH}$: 110·10⁷/cm³g⁻¹

Tabelle 7.4b: HT90t
HT110t

T: 362,8K D: 0,480 cm
T: 381,6K 1,958 cm

File	P MPa	c 10 ³ g cm ⁻³	B ^λ 10 ⁷ /M cm ⁻³ g ⁻¹	10T		c 10 ³ g cm ⁻³	B ^{λ*} 10 ⁷ /M cm ³ g ⁻¹		γ
				ges	OH		OH	OH	
19	35,00	119,90	240,63			71,91	65,98		0,60
20	35,00	119,20	243,68			68,48	63,19		0,57
21	45,00	125,60	241,34			70,56	61,79		0,56
22	45,00	125,60	235,41			73,23	64,14		0,58
25	55,00	130,10	233,23			72,86	61,60		0,56
26	55,00	130,10	237,51			72,62	61,40		0,56
27	70,00	135,60	233,53			70,89	57,51		0,52
28	70,00	135,60	229,76			75,37	61,14		0,56
31	45,00	121,00	236,76			78,43	71,30		0,65
32	45,00	121,00	241,07			75,89	68,99		0,63
33	55,00	126,10	237,33			76,92	67,10		0,61
34	55,00	126,10	232,86			80,23	69,99		0,64
37	70,00	132,10	229,49			82,30	68,53		0,62
38	70,00	132,10	233,81			78,47	65,34		0,59

Tabelle 7.4: Das System 3-Methyl-3-pentanol + CClF_3

B^{λ}_{10T} : $236,44 \cdot 10^7 / \text{cm}^3 \text{g}^{-1}$; B^{λ}_{KMB} : $1315,97 \cdot 10^7 / \text{cm}^3 \text{g}^{-1}$; $B^{\lambda*}_{\text{OH}}$: $110 \cdot 10^7 / \text{cm}^3 \text{g}^{-1}$

Tabelle 7.4c: GT50t

T: 323,4K D: 1,958 cm

File	P	c 10 ³		A 10 ⁷		c 10 ³		B ^{λ*} 10 ⁷ /M		γ
	MPa	g cm ⁻³		cm		g cm ⁻³		cm ³ g ⁻¹		
		ges	10T	OH	OH					
88	5,60	41,00	18,97	19,16	51,40	0,47				
90	5,20	15,50	7,20	10,87	77,16	0,70				
91	5,40	25,50	11,79	14,22	61,33	0,56				
97	5,80	50,40	23,33	21,02	45,88	0,42				
98	5,60	45,60	21,09	21,07	50,82	0,46				
101	5,40	21,80	10,11	12,71	64,15	0,58				
102	5,20	11,70	5,40	8,16	76,73	0,70				
105	5,00	6,30	2,93	4,36	76,19	0,69				

Tabelle 7.4: Das System 3-Methyl-3-pentanol + CClF₃

B^{λ}_{10T} : 236,44·10⁷/cm³g⁻¹; B^{λ}_{KMB} : 1315,97·10⁷/cm³g⁻¹; $B^{\lambda*}_{OH}$: 110·10⁷/cm³g⁻¹

Tabelle 7.4d: GT90t
GT110t

T: 362,8K D: 1,958 cm
T: 381,6K D: 1,958 cm

File	P	c 10 ³	A 10 ⁷	c 10 ³	B ^{λ*} 10 ⁷ /M	γ
	MPa	$\frac{g}{cm^{-3}}$	cm	$\frac{g}{cm^{-3}}$	$\frac{cm^3}{g}$	
		ges		10T		
65	8,60	98,70	45,70	50,69	56,49	0,51
66	8,30	68,70	31,81	39,17	62,72	0,57
69	8,00	49,50	22,92	29,53	65,63	0,60
70	7,80	37,10	17,19	23,85	70,72	0,64
73	7,60	30,70	14,20	21,49	77,00	0,70
40	8,80	58,90	27,15	36,51	68,18	0,62
41	8,60	53,70	24,87	33,81	69,26	0,63
44	8,40	43,30	20,05	28,29	71,87	0,65
45	8,20	39,50	18,29	25,99	72,38	0,66
48	8,00	35,30	16,35	23,21	72,33	0,66

Tabelle 7.4: Das System 3-Methyl-3-pentanol + CClF₃

B^{λ}_{10T} : $236,44 \cdot 10^7 / \text{cm}^3 \text{g}^{-1}$; B^{λ}_{KMB} : $1315,97 \cdot 10^7 / \text{cm}^3 \text{g}^{-1}$; $B^{\lambda*}_{OH}$: $110 \cdot 10^7 / \text{cm}^3 \text{g}^{-1}$

Tabelle 7.4e: GT90b
GT110b

T: 362,8K D: 1,958 cm
T: 381,6K D: 1,958 cm

File	P	c 10 ³		A 10 ⁷	c 10 ³		B ^{λ*} 10 ⁷ /M		γ
	MPa	g cm ⁻³	ges	cm	g cm ⁻³	OH	cm ³ g ⁻¹		
				KMB					
						OH			
75	7,40	24,20		62,36	18,47		83,96		0,76
79	7,20	19,40		49,91	15,46		87,66		0,80
80	7,00	18,50		46,79	14,59		86,74		0,79
49	7,80	24,50		63,13	20,04		89,99		0,82
54	7,60	23,20		59,80	18,77		89,02		0,81
55	7,40	21,60		55,53	17,92		91,27		0,83
60	7,20	20,20		51,99	16,59		90,33		0,82
61	7,00	18,70		48,12	15,79		92,86		0,84

Tabelle 7.4: Das System 3-Methyl-3-pentanol + CClF_3

B^{λ}_{10T} : $236,44 \cdot 10^7 / \text{cm}^3 \text{g}^{-1}$; B^{λ}_{KMB} : $1315,97 \cdot 10^7 / \text{cm}^3 \text{g}^{-1}$; $B^{\lambda*}_{OH}$: $110 \cdot 10^7 / \text{cm}^3 \text{g}^{-1}$

Tabelle 7.4f: FT50t

T: 323,4K D: 0,480 cm

File	$\frac{P}{\text{MPa}}$	$\frac{c \cdot 10^3}{\text{g cm}^{-3}}$	$\frac{A \cdot 10^7}{\text{cm}}$	$\frac{c \cdot 10^3}{\text{g cm}^{-3}}$		$\frac{B^{\lambda*} \cdot 10^7 / \text{M}}{\text{cm}^3 \text{g}^{-1}}$		γ
				ges	10T	OH	OH	
83	5,80	221,30	25,11			74,57	37,06	0,34
84	5,80	208,20	23,63			60,47	31,95	0,29
86	5,60	279,90	31,76			74,17	29,15	0,26
87	5,40	335,80	38,11			88,39	28,95	0,26
89	5,20	364,90	41,41			93,51	28,19	0,26
93	5,00	409,00	46,42			94,54	25,43	0,23
99	5,60	301,70	34,24			83,73	30,53	0,28
100	5,40	358,20	40,66			91,89	28,22	0,26
103	5,20	374,30	42,49			95,56	28,08	0,26
104	5,00	422,50	47,95			105,18	27,38	0,25

Tabelle 7.4: Das System 3-Methyl-3-pentanol + CClF_3

B^{λ}_{10T} : $236,44 \cdot 10^7 / \text{cm}^3 \text{g}^{-1}$; B^{λ}_{KMB} : $1315,97 \cdot 10^7 / \text{cm}^3 \text{g}^{-1}$; $B^{\lambda*}_{\text{OH}}$: $110 \cdot 10^7 / \text{cm}^3 \text{g}^{-1}$

Tabelle 7.4g: FT90t

T: 362,8K D: 0,480 cm

File	P MPa	$c \cdot 10^3$		A 10^7 cm	$c \cdot 10^3$		$B^{\lambda*} \cdot 10^7/M$		γ
		g cm^{-3}			g cm^{-3}		$\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$		
		ges	10T		OH	OH			
64	8,60	243,70	27,66	114,20	51,54	0,47			
67	8,30	293,20	33,27	130,93	49,12	0,45			
68	8,00	337,30	38,28	144,20	47,03	0,43			
71	7,80	370,90	42,10	155,90	46,24	0,42			
72	7,60	388,90	44,14	159,03	44,98	0,41			
76	7,40	403,80	45,83	166,22	45,28	0,41			
77	7,20	417,70	47,40	166,22	43,77	0,40			
82	7,00	440,00	49,93	173,12	43,28	0,39			

Tabelle 7.4: Das System 3-Methyl-3-pentanol + CClF₃

B^{λ}_{10T} : $236,44 \cdot 10^7 / \text{cm}^3 \text{g}^{-1}$; B^{λ}_{KMB} : $1315,97 \cdot 10^7 / \text{cm}^3 \text{g}^{-1}$; $B^{\lambda*}_{OH}$: $110 \cdot 10^7 / \text{cm}^3 \text{g}^{-1}$

Tabelle 7.4h: FT110t

T: 381,6K D: 0,480 cm

File	P	c 10 ³	A 10 ⁷	c 10 ³	B ^{λ*} 10 ⁷ /M	γ
	MPa	g cm ⁻³	cm	g cm ⁻³	cm ³ g ⁻¹	
	ges		10T	OH	OH	
39	8,80	267,50	30,36	123,93	50,96	0,46
42	8,60	349,60	39,67	171,10	53,83	0,49
43	8,40	374,90	42,55	182,59	53,57	0,49
46	8,20	391,00	44,37	187,13	52,65	0,48
47	8,00	402,20	45,64	180,78	49,44	0,45
51	7,80	420,00	47,64	193,36	50,64	0,46
52	7,60	437,30	49,63	201,56	50,70	0,46
57	7,40	445,30	50,54	205,11	50,67	0,46
58	7,20	449,60	51,02	205,93	50,38	0,46
63	7,00	463,30	52,57	210,02	49,86	0,45

Tabelle 7.5: Das System 1-Octadecanol + CO₂

B^{λ}_{10T} : 235,21·10⁷/cm³g⁻¹; B^{λ}_{KMB} : 1075,93·10⁷/cm³g⁻¹; $B^{\lambda*}_{OH}$: 123·10⁷/cm³g⁻¹

Tabelle 7.5a: HL50a
HL130a

T: 323,4K
T: 402,0K
D: 0,480 cm
1,958 cm

File	P MPa	c 10 ³ g cm ⁻³	B ^λ 10 ⁷ /M cm ⁻³ g ⁻¹	10T
2	22,00	24,80	208,21	
7	30,00	26,60	222,45	
10	40,00	28,10	228,25	
14	60,00	30,20	219,24	
32	40,00	35,80	232,48	
35	50,00	37,30	225,23	
39	30,00	34,00	232,98	
17	55,00	23,70	247,72	
29	70,00	32,70	230,29	
66	70,00	57,70	240,79	
156	44,00	45,30	245,89	

File	P MPa	c 10 ³ g cm ⁻³	B ^λ 10 ⁷ /M cm ⁻³ g ⁻¹	10T
159	50,00	47,60	242,92	
162	55,00	49,30	245,05	
165	60,00	50,70	243,28	
168	65,00	52,00	243,29	
171	70,00	53,20	241,18	
221	60,00	76,70	243,04	
224	60,00	76,70	240,68	
225	65,00	78,60	235,98	
228	65,00	78,60	243,69	
229	70,00	80,30	243,57	
232	70,00	80,30	228,38	
235	55,00	74,70	240,48	
238	55,00	74,70	240,20	

Tabelle 7.5: Das System 1-Octadecanol + CO₂

B^{λ}_{10T} : 235,21·10⁷/cm³g⁻¹; B^{λ}_{KMB} : 1075,93·10⁷/cm³g⁻¹; $B^{\lambda*}_{OH}$: 123·10⁷/cm³g⁻¹

Tabelle 7.5b: HL90c
HL130c

T: 362,8K D: 0,480 cm
T: 402,0K D: 0,480 cm

File	P MPa	c 10 ³ g cm ⁻³ ges	$B^{\lambda} 10^7/M$ cm ⁻³ g ⁻¹ KMB
21	50,00	30,30	1166,54
22	60,00	34,70	1081,00
27	70,00	36,00	1073,74
58	46,00	57,00	2018,37
59	60,00	61,10	1080,00
64	70,00	63,40	1075,51
70	45,00	56,80	1089,70
75	50,00	57,90	1089,52

File	P MPa	c 10 ³ g cm ⁻³ ges	$B^{\lambda} 10^7/M$ cm ⁻³ g ⁻¹ KMB
18	55,00	23,70	1098,27
28	70,00	32,70	1055,97
65	70,00	57,70	1046,76
155	44,00	45,30	1055,37
160	50,00	47,60	1057,66
161	55,00	49,30	1038,68
166	60,00	50,70	1065,03
167	65,00	52,00	1054,01
172	70,00	53,20	1075,52

Tabelle 7.5: Das System 1-Octadecanol + CO₂

B^{λ}_{10T} : $235,21 \cdot 10^7 / \text{cm}^3 \text{g}^{-1}$; B^{λ}_{KMB} : $1075,93 \cdot 10^7 / \text{cm}^3 \text{g}^{-1}$; $B^{\lambda*}_{OH}$: $123 \cdot 10^7 / \text{cm}^3 \text{g}^{-1}$

Tabelle 7.5c: GL50a
GL90a
GL130a

T: 323,4K
T: 362,8K
T: 402,0K
D: 1,958 cm
D: 1,958 cm
D: 1,958 cm

File	P MPa	$c \cdot 10^3$		$A \cdot 10^7$	
		$\frac{\text{g cm}^{-3}}{\text{ges}}$		$\frac{\text{cm}}{10T}$	
38	53,20	31,80		14,62	
42	27,00	31,80		14,65	
45	52,00	33,10		15,25	
48	29,00	36,50		16,80	
51	35,00	39,20		18,04	
52	40,00	38,80		17,87	
78	20,80	22,50		10,37	
87	26,20	32,60		15,00	
125	16,00	11,30		5,20	
129	18,00	15,80		7,29	
136	20,00	19,70		9,09	
138	25,00	27,00		12,45	

File	P MPa	$c \cdot 10^3$		$A \cdot 10^7$	
		$\frac{\text{g cm}^{-3}}{\text{ges}}$		$\frac{\text{cm}}{10T}$	
91	25,00	27,00		12,41	
94	28,00	33,70		15,50	
250	26,20	32,40		14,90	
251	23,00	18,00		8,31	
268	23,00	17,10		7,90	
269	28,00	44,80		20,62	
284	33,00	89,80		41,37	
175	22,00	7,40		3,39	
243	30,00	39,60		18,17	
288	33,00	72,00		33,14	
289	28,00	26,10		12,02	
296	30,00	37,80		17,42	

Tabelle 7.5: Das System 1-Octadecanol + CO₂

B^{λ}_{1OT} : $235,21 \cdot 10^7 / \text{cm}^3 \text{g}^{-1}$; B^{λ}_{KMB} : $1075,93 \cdot 10^7 / \text{cm}^3 \text{g}^{-1}$; $B^{\lambda*}_{OH}$: $123 \cdot 10^7 / \text{cm}^3 \text{g}^{-1}$

Tabelle 7.5d: GL50c
GL90c
GL130c

T: 323,4K
T: 362,8K
T: 402,0K

D: 1,958 cm
D: 1,958 cm
D: 1,958 cm

File	$\frac{P}{\text{MPa}}$	$c \cdot 10^3$		$A \cdot 10^7$	
		$\frac{\text{g}}{\text{cm}^3}$	ges	$\frac{\text{cm}}{\text{KMB}}$	
79	20,80	23,90	50,25		
127	16,00	11,60	24,50		
128	18,00	15,30	32,18		
137	20,00	19,40	40,94		
190	10,00	0,90	1,83		
259	13,00	5,50	11,49		
264	10,80	1,20	2,51		

File	$\frac{P}{\text{MPa}}$	$c \cdot 10^3$		$A \cdot 10^7$	
		$\frac{\text{g}}{\text{cm}^3}$	ges	$\frac{\text{cm}}{\text{KMB}}$	
195	18,00	4,20	8,82		
258	20,00	7,80	16,47		
177	22,00	5,80	12,28		
178	26,00	12,30	25,97		
184	20,00	3,60	7,57		
185	24,00	9,50	20,02		
202	14,80	0,90	1,83		

Tabelle 7.5: Das System 1-Octadecanol + CO₂

B^{λ} 10T: $235,21 \cdot 10^7 / \text{cm}^3 \text{g}^{-1}$; B^{λ} KWB: $1075,93 \cdot 10^7 / \text{cm}^3 \text{g}^{-1}$; $B^{\lambda*}$ OH: $123 \cdot 10^7 / \text{cm}^3 \text{g}^{-1}$

Tabelle 7.5e: FL50a

FL90a

FL130a

T: 323,4K

T: 362,8K

T: 402,0K

D: 0,480 cm

D: 0,480 cm

D: 0,480 cm

File	P MPa	c 10 ³ g cm ⁻³	A 10 ⁷	
			cm	10T
46	27,00	604,70	68,27	
77	20,80	620,60	70,07	
83	24,00	615,10	69,44	
86	26,20	607,10	68,55	
124	16,00	632,10	71,36	
132	18,00	628,30	70,94	
133	20,00	621,50	70,17	
141	25,00	610,10	68,86	
189	10,00	642,00	72,49	
191	11,00	641,00	72,37	
217	30,00	595,50	67,23	
260	13,00	638,50	72,08	
261	10,80	639,90	72,24	
90	25,00	550,80	62,19	
194	15,00	630,80	71,22	

File	P MPa	c 10 ³ g cm ⁻³	A 10 ⁷	
			cm	10T
196	18,00	610,20	68,89	
199	10,00	670,90	75,75	
247	26,20	534,80	60,38	
254	23,00	563,00	63,56	
255	20,00	590,10	66,63	
265	23,00	559,30	63,14	
281	33,00	447,20	50,49	
300	22,00	568,00	64,13	
174	22,00	602,30	68,00	
181	26,00	565,10	63,80	
186	24,00	591,10	66,74	
200	14,80	659,70	74,49	
203	10,00	672,80	75,96	
285	33,00	398,00	44,94	
293	30,00	490,60	55,39	

Tabelle 7.5: Das System 1-Octadecanol + CO₂

B^{λ}_{10T} : $235,21 \cdot 10^7 / \text{cm}^3 \text{g}^{-1}$; B^{λ}_{KMB} : $1075,93 \cdot 10^7 / \text{cm}^3 \text{g}^{-1}$; $B^{\lambda*}_{OH}$: $123 \cdot 10^7 / \text{cm}^3 \text{g}^{-1}$

Tabelle 7.5f: HLOH50k

T: 323,4K D: 1,958 cm

File	P MPa	$C \cdot 10^3$ g cm^{-3}		$B^{\lambda*} \cdot 10^7 / M$ $\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$			γ
		OH	I	II	I + II		
8	30,00	26,60	48,15	42,91	91,06	0,74	
9	40,00	28,10	50,89	45,40	96,29	0,78	
15	60,00	30,20	48,59	43,63	92,22	0,75	
31	40,00	35,80	44,50	44,50	89,00	0,72	
36	50,00	37,20	40,69	41,45	82,14	0,67	
40	30,00	34,00	46,67	44,40	91,07	0,74	

Tabelle 7.5: Das System 1-Octadecanol + CO₂

B^{λ}_{1OT} : $235,21 \cdot 10^7 / \text{cm}^3 \text{g}^{-1}$; B^{λ}_{KMB} : $1075,93 \cdot 10^7 / \text{cm}^3 \text{g}^{-1}$; $B^{\lambda*}_{OH}$: $123 \cdot 10^7 / \text{cm}^3 \text{g}^{-1}$

Tabelle 7.5g: HLOH90k

T: 362,8K D: 0,480 cm
1,958 cm

File	P MPa	$C \cdot 10^3$ g cm ⁻³		$B^{\lambda*} \cdot 10^7 / M$ cm ³ g ⁻¹		γ
		OH	I	II	I + II	
24	60,00	34,70	50,68	43,58	94,26	0,77
25	70,00	36,00	47,41	43,74	91,15	0,74
54	46,00	57,00	44,01	41,06	85,07	0,69
61	60,00	61,10	46,33	43,60	89,93	0,73
62	70,00	63,40	45,96	42,86	88,82	0,72
68	45,00	56,80	45,11	43,39	88,50	0,72
72	45,00	56,80	47,75	44,09	91,84	0,75
73	50,00	57,90	46,19	43,95	90,14	0,73
206	45,00	79,10	45,50	43,07	88,57	0,72
211	55,00	83,00	46,08	43,38	89,46	0,73
214	65,00	86,30	44,21	44,14	88,35	0,72
215	65,00	86,30	41,50	40,92	82,42	0,67

Tabelle 7.5: Das System 1-Octadecanol + CO₂

B^{λ}_{10T} : $235,21 \cdot 10^7 / \text{cm}^3 \text{g}^{-1}$; B^{λ}_{KMB} : $1075,93 \cdot 10^7 / \text{cm}^3 \text{g}^{-1}$; $B^{\lambda*}_{OH}$: $123 \cdot 10^7 / \text{cm}^3 \text{g}^{-1}$

Tabelle 7.5h: HLOH130k

T: 402,0K D: 0,480 cm
1,958 cm

File	P MPa	c 10 ³ g cm ⁻³	B ^{λ*} 10 ⁷ /M cm ³ g ⁻¹			Y
			OH	I	II I + II	
16	55,00	23,70		62,73	46,27	109,00 0,89
67	70,00	57,70		47,84	43,68	91,52 0,74
157	44,00	45,30		51,28	44,98	96,26 0,78
158	50,00	47,60		49,17	44,81	93,98 0,76
163	55,00	49,30		49,15	45,51	94,66 0,77
164	60,00	50,70		51,04	44,28	95,32 0,77
169	65,00	52,00		50,94	42,85	93,79 0,76
170	70,00	53,20		48,16	43,99	92,15 0,75
222	60,00	76,70		46,43	42,16	88,59 0,72
223	60,00	76,70		47,75	43,00	90,75 0,74
226	65,00	78,60		45,09	41,80	86,89 0,71
227	65,00	78,60		46,72	44,30	91,02 0,74
230	70,00	80,30		48,21	43,21	91,42 0,74
236	55,00	74,70		49,20	43,09	92,29 0,75
237	55,00	74,70		47,82	43,55	91,37 0,74

Tabelle 7.5: Das System 1-Octadecanol + CO₂

B^{λ}_{10T} : $235,21 \cdot 10^7 / \text{cm}^3 \text{g}^{-1}$; B^{λ}_{KMB} : $1075,93 \cdot 10^7 / \text{cm}^3 \text{g}^{-1}$; $B^{\lambda*}_{OH}$: $123 \cdot 10^7 / \text{cm}^3 \text{g}^{-1}$

Tabelle 7.5i: GLOH50k

T: 323,4K D: 1,958 cm

File	$\frac{P}{\text{MPa}}$	$\frac{C \cdot 10^3}{\text{g cm}^{-3}}$	$\frac{B^{\lambda*} \cdot 10^7 / \text{M}}{\text{cm}^3 \text{g}^{-1}}$			γ
			OH	I	II I + II	
37	53,20	32,90		38,23	39,63	77,86 0,63
43	27,00	33,00		38,92	37,08	76,00 0,62
44	52,00	34,40		38,87	38,13	77,00 0,63
49	29,00	37,80		43,06	40,29	83,35 0,68
50	35,00	40,60		38,58	38,44	77,02 0,63
53	40,00	40,20		40,34	39,64	79,98 0,65
80	20,80	23,40		38,22	36,86	75,08 0,61
88	26,60	33,80		37,34	34,62	71,96 0,58
126	16,00	11,70		43,22	37,93	81,15 0,66
130	18,00	16,40		39,08	37,15	76,23 0,62
135	20,00	20,50		39,64	36,60	76,24 0,62
139	25,00	28,00		40,55	38,83	79,38 0,65

Tabelle 7.5: Das System 1-Octadecanol + CO₂

B^{λ}_{10T} : $235,21 \cdot 10^7 / \text{cm}^3 \text{g}^{-1}$; B^{λ}_{KMB} : $1075,93 \cdot 10^7 / \text{cm}^3 \text{g}^{-1}$; $B^{\lambda*}_{OH}$: $123 \cdot 10^7 / \text{cm}^3 \text{g}^{-1}$

Tabelle 7.5j: GLOH90k
GLOH130k

T: 362,8K D: 1,958 cm
T: 402,0K D: 1,958 cm

File	P MPa	c 10 ³ g cm ⁻³	B ^{λ*} 10 ⁷ /M cm ³ g ⁻¹			γ
			OH	I	II I + II	
92	25,00	26,60		48,96	42,22	91,18 0,74
93	28,00	33,30		46,04	41,93	87,97 0,72
249	26,20	32,00		49,00	44,23	93,23 0,76
252	23,00	17,80		52,99	44,36	97,35 0,79
257	20,00	7,80		59,58	50,29	109,87 0,89
267	23,00	17,00		48,52	44,19	92,71 0,75
270	28,00	42,60		46,34	43,35	89,69 0,73
283	33,00	88,80		40,85	40,06	80,91 0,66
298	22,00	13,90		47,40	41,23	88,63 0,72
176	22,00	7,10		49,06	40,79	89,85 0,73
179	26,00	12,50		59,00	49,15	108,15 0,88
287	33,00	69,80		43,79	42,87	86,66 0,70
290	28,00	25,30		47,98	42,76	90,74 0,74
295	30,00	36,70		48,61	42,74	91,35 0,74

Tabelle 7.5: Das System 1-Octadecanol + CO₂

B^{λ}_{1OT} : $235,21 \cdot 10^7 / \text{cm}^3 \text{g}^{-1}$; B^{λ}_{KMB} : $1075,93 \cdot 10^7 / \text{cm}^3 \text{g}^{-1}$; $B^{\lambda*}_{OH}$: $123 \cdot 10^7 / \text{cm}^3 \text{g}^{-1}$

Tabelle 7.5k: FLOH50k

T: 323,4K D: 0,480 cm

File	P MPa	c 10 ³ g cm ⁻³	B ^{λ*} 10 ⁷ /M cm ³ g ⁻¹			Y
			OH	I	II I + II	
47	27,00	627,20		9,65	10,83	20,48 0,17
76	20,80	640,00		9,94	9,91	19,85 0,16
84	24,00	638,00		9,62	10,29	19,91 0,16
85	26,20	629,70		9,73	11,02	20,75 0,17
123	16,00	646,40		8,30	9,41	17,71 0,14
129	16,00	644,90		8,36	9,37	17,73 0,14
131	18,00	642,50		8,96	9,78	18,74 0,15
134	20,00	644,60		8,54	9,53	18,07 0,15
140	25,00	629,00		9,09	10,41	19,50 0,16
188	10,00	665,90		7,71	8,62	16,33 0,13
218	30,00	617,70		9,22	10,81	20,03 0,16
261	13,00	651,20		8,08	9,55	17,63 0,14
262	10,80	663,70		7,54	8,53	16,07 0,13

Tabelle 7.5: Das System 1-Octadecanol + CO₂

B^{λ}_{1OT} : $235,21 \cdot 10^7 / \text{cm}^3 \text{g}^{-1}$; B^{λ}_{KMB} : $1075,93 \cdot 10^7 / \text{cm}^3 \text{g}^{-1}$; $B^{\lambda*}_{OH}$: $123 \cdot 10^7 / \text{cm}^3 \text{g}^{-1}$

Tabelle 7.51: FLOH90k

T: 362,8K D: 0,480 cm

File	P MPa	C 10^3 g cm ⁻³	$B^{\lambda*} 10^7 / \text{M}$ cm ³ g ⁻¹			γ
			OH	I	II I + II	
89	25,00	544,60		22,20	22,29	44,49 0,36
193	15,00	623,70		18,15	18,56	36,71 0,30
197	18,00	620,80		18,08	18,86	36,94 0,30
198	10,00	663,30		16,21	17,00	33,21 0,27
248	26,20	528,70		22,35	22,35	44,70 0,36
253	23,00	556,60		20,57	21,67	42,24 0,34
256	20,00	583,40		19,30	20,44	39,74 0,32
266	23,00	553,00		20,52	21,88	42,40 0,34
282	33,00	442,10		25,36	26,98	52,34 0,43
299	22,00	561,60		20,74	21,45	42,19 0,34

Tabelle 7.5: Das System 1-Octadecanol + CO₂

B^{λ}_{10T} : $235,21 \cdot 10^7 / \text{cm}^3 \text{g}^{-1}$; B^{λ}_{KMB} : $1075,93 \cdot 10^7 / \text{cm}^3 \text{g}^{-1}$; $B^{\lambda*}_{OH}$: $123 \cdot 10^7 / \text{cm}^3 \text{g}^{-1}$

Tabelle 7.5m: FLOH130k

T: 402,0K D: 0,480 cm

File	P MPa	C 10^3 g cm ⁻³	$B^{\lambda*} 10^7 / M$ cm ³ g ⁻¹			γ
			OH	I	II I + II	
173	22,00	584,20		30,24	27,68	57,92 0,47
180	26,00	573,80		31,10	27,69	58,79 0,48
187	24,00	573,30		30,96	27,78	58,74 0,48
201	14,80	639,90		26,78	26,02	52,80 0,43
204	10,00	652,50		26,87	24,52	51,39 0,42
286	33,00	386,10		37,45	34,91	72,36 0,59
294	30,00	475,80		34,97	30,87	65,84 0,54

Tabelle 7.6: Das System 3-Methylhexan + CO₂

B^{λ}_{10T} : $302,66 \cdot 10^7 / \text{cm}^3 \text{g}^{-1}$; B^{λ}_{KMB} : $1496,40 \cdot 10^7 / \text{cm}^3 \text{g}^{-1}$

Tabelle 7.6a: HO50t
HO90t

T: 323,4K D: 1,958 cm
T: 362,8K D: 1,958 cm

File	P MPa	C 10 ³ g cm ⁻³	B ^λ 10 ⁷ /M cm ⁻³ g ⁻¹
		ges	10T
2	13,90	89,10	302,29
3	18,00	94,50	303,36
6	11,20	82,80	299,58
7	9,50	71,20	301,88
40	12,00	90,80	319,02
66	25,00	69,50	312,27
67	35,00	74,40	307,07
70	45,00	77,70	304,81
71	55,00	80,40	300,64
74	70,00	83,50	296,68

File	P MPa	C 10 ³ g cm ⁻³	B ^λ 10 ⁷ /M cm ⁻³ g ⁻¹
		ges	10T
10	18,00	78,20	270,09
11	20,00	84,00	270,25
14	23,00	91,30	265,85
15	26,00	95,00	269,99
18	16,00	71,90	265,33

Tabelle 7.6: Das System 3-Methylhexan + CO₂

B^{λ}_{10T} : 302,66 · 10⁷/cm³g⁻¹; B^{λ}_{KMB} : 1496,40 · 10⁷/cm³g⁻¹

Tabelle 7.6b: HO50g
HO90g

T: 323,4K D: 0,480 cm
T: 362,8K D: 0,480 cm

File	P MPa	c 10 ³ g cm ⁻³	10T ges	$B^{\lambda} 10^7/M$ cm ⁻³ g ⁻¹	KMB
1	13,90	89,10	298,77	1394,41	
4	18,00	94,50	299,74	1403,25	
5	11,20	82,80	296,41	1368,47	
8	9,50	71,20	301,77	1359,14	
9	12,00	90,80	315,97	1478,48	
5	25,00	69,50	308,91	1506,78	
8	35,00	74,40	303,66	1498,83	
9	45,00	77,70	301,76	1515,48	
2	55,00	80,40	296,49	1507,15	
3	70,00	83,50	293,07	1519,88	

File	P MPa	c 10 ³ g cm ⁻³	10T ges	$B^{\lambda} 10^7/M$ cm ⁻³ g ⁻¹	KMB
9	18,00	78,20	266,95	1211,87	
12	20,00	84,00	266,10	1205,10	
13	23,00	91,30	264,88	1194,78	
16	26,00	95,00	268,89	1223,33	
17	16,00	71,90	268,62	1174,33	

Tabelle 7.6: Das System 3-Methylhexan + CO₂

B^{λ}_{1OT} : $302,66 \cdot 10^7 / \text{cm}^3 \text{g}^{-1}$; B^{λ}_{KMB} : $1496,40 \cdot 10^7 / \text{cm}^3 \text{g}^{-1}$

Tabelle 7.6c: G050c
G090t

T: 323,4K D: 1,958 cm
T: 362,8K D: 1,958 cm

File	P MPa	c 10 ³ g cm ⁻³ ges	A 10 ⁷ cm 10T
51	7,40	6,70	19,53
80	8,40	12,10	35,42
81	8,20	11,30	32,96
84	8,00	9,60	28,14
85	7,80	8,90	26,08
88	7,60	7,90	22,99
89	7,40	7,20	21,11

File	P MPa	c 10 ³ g cm ⁻³ ges	A 10 ⁷ cm 10T
28	11,80	68,70	36,03
29	11,30	55,30	29,01
32	11,00	46,30	24,37
33	10,60	38,00	19,90
36	10,30	33,30	17,44
37	10,00	31,20	16,38
53	9,80	25,70	13,49
54	9,50	25,30	13,28
55	9,20	23,90	12,51
56	9,00	23,40	12,29

Tabelle 7.6: Das System 3-Methylhexan + CO₂

B^{λ}_{10T} : $302,66 \cdot 10^7 / \text{cm}^3 \text{g}^{-1}$; B^{λ}_{KMB} : $1496,40 \cdot 10^7 / \text{cm}^3 \text{g}^{-1}$

Tabelle 7.6d: FO50t
FO90t

T: 323,4K D: 0,480 cm
T: 362,8K D: 0,480 cm

File	P MPa	c 10 ³ g cm ⁻³	A 10 ⁷	
			cm	10T
75	8,80	114,00	16,56	
78	8,60	142,10	20,65	
79	8,40	181,90	26,42	
82	8,20	201,90	29,32	
83	8,00	220,40	32,02	
86	7,80	255,30	37,09	
87	7,60	275,00	39,95	
90	7,40	305,70	44,41	

File	P MPa	c 10 ³ g cm ⁻³	A 10 ⁷	
			cm	10T
27	11,80	265,10	34,07	
30	11,30	306,40	39,37	
31	11,00	328,00	42,15	
34	10,60	371,00	47,67	
35	10,30	391,90	50,36	
38	10,00	405,20	52,07	

Tabelle 7.7: Das System 3-Methylhexan + CClF_3

B^λ_{10T} : $296,91 \cdot 10^7 / \text{cm}^3 \text{g}^{-1}$; B^λ_{KMB} : $1446,51 \cdot 10^7 / \text{cm}^3 \text{g}^{-1}$

Tabelle 7.7a: HS50t
HS80t

T: 323,4K
T: 353,0K

D: 0,480 cm
1,958 cm

File	P MPa	c 10 ³ g cm ⁻³	B ^λ 10 ⁷ /M cm ⁻³ g ⁻¹	10T
1	20,00	66,20	304,20	
3	20,00	66,20	311,38	
4	30,00	70,70	304,85	
5	30,00	70,70	298,21	
8	40,00	73,80	294,83	
9	40,00	73,80	301,35	
10	50,00	76,20	301,26	
11	50,00	76,20	287,23	
14	60,00	78,20	292,25	
15	60,00	78,20	296,24	
16	70,00	79,90	294,82	
17	70,00	79,90	282,69	

File	P MPa	c 10 ³ g cm ⁻³	B ^λ 10 ⁷ /M cm ⁻³ g ⁻¹	10T
20	30,00	65,60	301,06	
21	30,00	65,60	309,35	
22	40,00	69,50	301,29	
23	40,00	69,50	296,54	
26	50,00	72,40	291,40	
27	50,00	72,40	297,19	
28	60,00	74,80	295,28	
29	60,00	74,80	287,23	
32	70,00	76,80	288,69	
33	70,00	76,80	294,71	

Tabelle 7.7: Das System 3-Methylhexan + CClF₃

B^{λ}_{10T} : $296,91 \cdot 10^7 / \text{cm}^3 \text{g}^{-1}$; B^{λ}_{KMB} : $1446,51 \cdot 10^7 / \text{cm}^3 \text{g}^{-1}$

Tabelle 7.7b: HS50c
HS80c

T: 323,4K D: 0,480 cm
T: 353,0K D: 0,480 cm

File	P MPa	c 10 ³ g cm ⁻³	B ^λ 10 ⁷ /M cm ⁻³ g ⁻¹	KMB
2	20,00	66,20	1454,19	
6	30,00	70,70	1454,91	
7	40,00	73,80	1459,68	
12	50,00	76,20	1457,93	
13	60,00	78,20	1469,59	
18	70,00	79,90	1465,21	

File	P MPa	c 10 ³ g cm ⁻³	B ^λ 10 ⁷ /M cm ⁻³ g ⁻¹	KMB
19	30,00	65,60	1425,92	
24	40,00	69,50	1430,48	
25	50,00	72,40	1431,31	
30	60,00	74,80	1430,55	
31	70,00	76,80	1431,86	

Tabelle 7.7: Das System 3-Methylhexan + CClF_3

B^{λ}_{10T} : $296,91 \cdot 10^7 / \text{cm}^3 \text{g}^{-1}$; B^{λ}_{KMB} : $1446,51 \cdot 10^7 / \text{cm}^3 \text{g}^{-1}$

Tabelle 7.7c: GS50t
GS50c
FS50t

T: 323,4K D: 0,480 cm
T: 323,4K D: 0,480 cm
T: 323,4K D: 0,480 cm

File	$\frac{P}{\text{MPa}}$	$\frac{c \cdot 10^3}{\text{g cm}^{-3}}$		$\frac{A \cdot 10^7}{\text{cm}}$	
		ges		10T	
36	4,60	13,20	7,67	KMB	
39	4,40	8,30	23,39		
40	4,20	7,10	20,14		
43	4,00	5,80	16,43		

File	$\frac{P}{\text{MPa}}$	$\frac{c \cdot 10^3}{\text{g cm}^{-3}}$		$\frac{A \cdot 10^7}{\text{cm}}$	
		ges		10T	
37	4,60	94,90	13,53		
38	4,40	135,80	19,36		
41	4,20	170,80	24,34		
42	4,00	224,60	32,01		

Tabelle 7.8: Das System 3,3-Dimethylpentan + CO₂

B^{λ}_{10T} : $317,44 \cdot 10^7 / \text{cm}^3 \text{g}^{-1}$; B^{λ}_{KMB} : $1571,47 \cdot 10^7 / \text{cm}^3 \text{g}^{-1}$

Tabelle 7.8a: HQ50t
HQ80t
HQ50g
HQ80g

T: 323,4K
T: 323,4K
T: 353,0K
T: 353,0K

D: 0,480 cm
D: 1,958 cm
D: 0,480 cm
D: 0,480 cm

FILE	P MPa	c 10 ³ g cm ⁻³	B ^λ 10 ⁷ /M cm ⁻³ g ⁻¹
		ges	10T
2	19,00	119,90	321,97
3	24,00	123,80	323,90
4	24,00	123,80	315,16
6	15,00	115,10	320,61
7	10,00	106,20	320,44
10	9,70	99,40	320,83
11	9,20	93,60	323,99
14	35,00	121,00	319,05
15	30,00	117,20	317,38
18	25,00	112,10	317,39
19	20,00	104,20	317,21
22	16,00	92,50	320,09

FILE	P MPa	c 10 ³ g cm ⁻³	B ^λ 10 ⁷ /M cm ⁻³ g ⁻¹
		ges	10T KMB
1	19,00	119,90	314,38 1659,47
5	15,00	115,10	313,70 1599,53
8	10,00	106,20	313,61 1570,64
9	9,70	99,40	315,94 1563,64
12	9,20	93,60	321,12 1578,26
13	35,00	121,00	315,88 1610,66
16	30,00	117,20	312,71 1524,57
17	25,00	112,10	313,06 1544,29
20	20,00	104,20	310,63 1531,45
21	16,00	92,50	314,57 1532,27

Tabelle 7.8: Das System 3,3-Dimethylpentan + CO₂

B^{λ}_{10T} : $317,44 \cdot 10^7 / \text{cm}^3 \text{g}^{-1}$; B^{λ}_{KMB} : $1571,47 \cdot 10^7 / \text{cm}^3 \text{g}^{-1}$

Tabelle 7.8b: GQ50t
GQ50c
GQ80t

T: 323,4K D: 1,958 cm
T: 323,4K D: 1,958 cm
T: 353,0K D: 1,958 cm

File	P MPa	c 10 ³ g cm ⁻³	A 10 ⁷ cm
		ges	10T
46	8,60	18,90	11,72
47	8,40	15,70	9,73
50	8,20	13,60	8,46
51	8,00	12,20	7,56
			KMB
54	7,80	10,10	31,03
55	7,60	8,90	27,24
58	7,40	7,70	23,65

File	P MPa	c 10 ³ g cm ⁻³	A 10 ⁷ cm
		ges	10T
24	11,00	49,30	30,65
25	10,70	42,70	26,54
28	10,40	35,40	22,00
29	10,00	29,40	18,36
32	9,70	25,50	15,82
33	9,40	23,40	14,57
36	9,10	20,40	12,67
37	8,80	18,70	11,60
40	8,50	17,60	10,97

Tabelle 7.8: Das System 3,3-Dimethylpentan + CO₂

B^{λ}_{10T} : $317,44 \cdot 10^7 / \text{cm}^3 \text{g}^{-1}$; B^{λ}_{KMB} : $1571,47 \cdot 10^7 / \text{cm}^3 \text{g}^{-1}$

Tabelle 7.8c: FQ50t
FQ80t

T: 323,4K D: 0,480 cm
T: 353,0K D: 0,480 cm

File	P MPa	c 10 ³ g cm ⁻³ ges	A 10 ⁷	
			cm	10T
45	8,60	129,70	19,76	
48	8,40	157,40	23,99	
49	8,20	183,80	28,01	
52	8,00	207,40	31,60	
53	7,80	231,30	35,24	
56	7,60	260,60	39,70	
57	7,40	292,10	44,51	

File	P MPa	c 10 ³ g cm ⁻³ ges	A 10 ⁷	
			cm	10T
23	11,00	220,00	33,52	
26	10,70	244,70	37,29	
27	10,40	261,80	39,89	
30	10,00	293,80	44,77	
31	9,70	312,70	47,65	
34	9,40	330,20	50,32	
35	9,10	349,20	53,30	
38	8,80	365,90	55,75	
39	8,50	374,30	57,03	

Tabelle 7.9 Das System 3,3-Dimethylpentan + CClF₃

B^{λ}_{10T} : $303,55 \cdot 10^7 / \text{cm}^3 \text{g}^{-1}$; B^{λ}_{KMB} : $1534,71 \cdot 10^7 / \text{cm}^3 \text{g}^{-1}$

Tabelle 7.9a: HR50t
HR80t

T: 323,4K D: 0,480 cm
T: 353,0K 1,958 cm

File	P MPa	c 10 ³ g cm ⁻³	B ^λ 10 ⁷ /M cm ⁻³ g ⁻¹	10T
2	20,00	87,30	315,96	
3	30,00	92,60	312,51	
4	30,00	92,60	303,78	
7	40,00	96,40	300,06	
8	40,00	96,40	309,00	
9	50,00	99,30	306,05	
10	50,00	99,30	301,43	
13	60,00	102,00	295,50	
14	60,00	102,00	304,02	
15	70,00	104,00	302,01	
16	70,00	104,00	291,65	

File	P MPa	c 10 ³ g cm ⁻³	B ^λ 10 ⁷ /M cm ⁻³ g ⁻¹	10T
18	30,00	86,20	306,35	
20	30,00	86,20	313,83	
21	40,00	91,00	308,71	
22	40,00	91,00	297,56	
25	50,00	94,70	296,19	
26	50,00	94,70	305,85	
27	60,00	97,60	301,73	
28	60,00	97,60	295,51	
31	70,00	100,10	293,92	
32	70,00	100,10	300,28	

Tabelle 7.9: Das System 3,3-Dimethylpentan + CClF_3

B^{λ}_{10T} : $303,55 \cdot 10^7 / \text{cm}^3 \text{g}^{-1}$; B^{λ}_{KMB} : $1534,71 \cdot 10^7 / \text{cm}^3 \text{g}^{-1}$

Tabelle 7.9b: HR50C
HR80C

T: 323,4K D: 0,480 cm
T: 353,0K D: 0,480 cm

File	P MPa	c 10 ³ g cm ⁻³	$B^{\lambda} 10^7 / M$ cm ⁻³ g ⁻¹	KMB
5	30,00	92,60	1412,89	
6	40,00	96,40	1482,59	
11	50,00	99,30	1567,07	
12	60,00	102,00	1576,18	
17	70,00	104,00	1582,95	

File	P MPa	c 10 ³ g cm ⁻³	$B^{\lambda} 10^7 / M$ cm ⁻³ g ⁻¹	KMB
19	30,00	86,20	1517,39	
23	40,00	91,00	1563,26	
24	50,00	94,70	1485,97	
29	60,00	97,60	1555,12	
30	70,00	100,10	1564,30	

Tabelle 7.9: Das System 3,3-Dimethylpentan + CClF₃

B^{λ}_{10T} : $303,55 \cdot 10^7 / \text{cm}^3 \text{g}^{-1}$; B^{λ}_{KMB} : $1534,71 \cdot 10^7 / \text{cm}^3 \text{g}^{-1}$

Tabelle 7.9c: GR50t
FR50t

T: 323,4K D: 1,958 cm
T: 323,4K D: 0,480 cm

File	P MPa	$c \cdot 10^3$ g cm ⁻³		$A \cdot 10^7$	
		ges		cm	10T
34	4,60	13,30		7,90	
35	4,40	10,90		6,47	
38	4,20	9,30		5,51	
39	4,00	7,40		4,40	

File	P MPa	$c \cdot 10^3$ g cm ⁻³		$A \cdot 10^7$	
		ges		cm	10T
33	4,60	92,70		13,50	
36	4,40	125,80		18,34	
37	4,20	159,10		23,19	
40	4,00	196,30		28,60	

Tabelle 7.10: Das System n-Octadecan + CO₂

B^{λ}_{10T} : $268,15 \cdot 10^7 / \text{cm}^3 \text{g}^{-1}$; B^{λ}_{KMB} : $1164,54 \cdot 10^7 / \text{cm}^3 \text{g}^{-1}$

Tabelle 7.10a: HM50a

HM90a

HM130a

T: 323,4K

T: 362,8K

T: 402,0K

D: 0,480 cm

1,958 cm

File	P MPa	c 10 ³ g cm ⁻³	B ^λ 10 ⁷ /M cm ⁻³ g ⁻¹	10T
2	30,00	45,10	274,32	
5	40,00	47,50	270,87	
8	50,00	49,30	269,01	
11	60,00	50,80	268,97	
14	70,00	52,10	263,22	
57	26,00	64,10	263,06	
59	26,00	64,10	280,55	
60	40,00	69,10	279,42	
62	40,00	69,10	259,48	
63	55,00	72,70	254,72	
64	55,00	72,70	276,92	
17	52,00	44,60	268,34	
20	60,00	46,20	265,01	
23	65,00	47,10	266,63	

File	P MPa	c 10 ³ g cm ⁻³	B ^λ 10 ⁷ /M cm ⁻³ g ⁻¹	10T
26	70,00	47,90	264,64	
67	44,00	62,40	275,65	
68	44,00	62,40	257,68	
71	55,00	65,90	256,72	
72	55,00	65,90	278,25	
75	70,00	69,60	277,25	
76	70,00	69,60	257,86	
29	73,00	44,40	263,56	
79	64,00	62,90	261,95	
80	64,00	62,90	275,90	
83	70,00	64,50	272,79	
84	70,00	64,50	246,58	

Tabelle 7.10: Das System n-Octadecan + CO₂

B^{λ}_{TOT} : $268,15 \cdot 10^7 / \text{cm}^3 \text{g}^{-1}$; B^{λ}_{KMB} : $1164,54 \cdot 10^7 / \text{cm}^3 \text{g}^{-1}$

Tabelle 7.10b: HM50c
HM90c
HM130c

T: 323,4K
T: 362,8K
T: 402,0K

D: 0,480 cm
D: 0,480 cm
D: 0,480 cm

File	P MPa	c 10 ³ g cm ⁻³	B ^λ 10 ⁷ /M cm ⁻³ g ⁻¹
		ges	KMB
1	30,00	45,10	1181,58
6	40,00	47,50	1186,59
7	50,00	49,30	1217,10
12	60,00	50,80	1226,61
13	70,00	52,10	1224,14
56	26,00	64,10	1222,91

File	P MPa	c 10 ³ g cm ⁻³	B ^λ 10 ⁷ /M cm ⁻³ g ⁻¹
		ges	KMB
18	52,00	44,60	1176,69
19	60,00	46,20	1178,83
24	65,00	47,10	1184,66
25	70,00	47,90	1190,31
69	44,00	62,40	1188,73
70	55,00	65,90	1196,63
77	70,00	69,60	1196,43
30	73,00	44,40	1148,93
78	64,00	62,90	1138,45
85	70,00	64,50	1140,90

Tabelle 7.10: Das System n-Octadecan + CO₂

B^{λ}_{10T} : $268,15 \cdot 10^7 / \text{cm}^3 \text{g}^{-1}$; B^{λ}_{KMB} : $1164,54 \cdot 10^7 / \text{cm}^3 \text{g}^{-1}$

Tabelle 7.10c: GM50c

GM90c

GM130c

T: 323,4K

T: 362,8K

T: 402,0K

D: 1,958 cm

D: 1,958 cm

D: 1,958 cm

File	P MPa	$c \cdot 10^3$		$A \cdot 10^7$	
		$\frac{\text{g cm}^{-3}}{\text{ges}}$		$\frac{\text{cm}}{\text{KMB}}$	
33	10,50	2,50		5,73	
34	11,00	4,50		10,31	
39	11,50	7,30		16,68	
109	10,00	1,70		3,89	
110	10,20	1,90		4,43	
115	10,80	3,90		8,98	
116	11,20	6,00		13,76	

File	P MPa	$c \cdot 10^3$		$A \cdot 10^7$	
		$\frac{\text{g cm}^{-3}}{\text{ges}}$		$\frac{\text{cm}}{\text{KMB}}$	
40	16,80	6,10		13,83	
45	18,00	10,20		23,29	
121	15,10	3,50		8,04	
122	14,20	2,40		5,58	
127	16,00	4,90		11,21	
139	13,10	1,40		3,17	
128	18,40	5,40		12,32	
133	16,10	3,20		7,28	
134	15,00	2,20		5,12	

Tabelle 7.10: Das System n-Octadecan + CO₂

B^{λ}_{10T} : $268,15 \cdot 10^7 / \text{cm}^3 \text{g}^{-1}$; B^{λ}_{KMB} : $1164,54 \cdot 10^7 / \text{cm}^3 \text{g}^{-1}$

Tabelle 7.10d: GM90a
FM90a

T: 362,8K D: 1,958 cm
T: 362,8K D: 0,480 cm

File	P MPa	c 10 ³		A 10 ⁷	
		g	cm ⁻³	cm	10T
46	19,00	15,10	ges	7,95	
88	21,20	33,10		17,40	
91	20,00	22,90		12,04	

File	P MPa	c 10 ³		A 10 ⁷	
		g	cm ⁻³	cm	10T
41	16,80	520,40	ges	66,98	
44	18,00	512,40		65,95	
49	19,00	500,10		64,34	
86	21,20	446,70		57,50	
92	20,00	474,30		61,05	
120	15,10	539,40		69,43	
123	14,20	551,70		71,01	
126	16,00	534,40		68,78	
138	13,10	567,80		73,08	

Tabelle 7.10: Das System n-Octadecan + CO₂

B^{λ}_{1OT} : $268,15 \cdot 10^7 / \text{cm}^3 \text{g}^{-1}$; B^{λ}_{KMB} : $1164,54 \cdot 10^7 / \text{cm}^3 \text{g}^{-1}$

Tabelle 7.10f: GM130a
FM130a

T: 402,0K D: 1,958 cm
T: 402,0K D: 0,480 cm

File	P MPa	C 10 ³ g cm ⁻³	A 10 ⁷ cm
		ges	10T
53	23,00	19,50	10,24
96	22,70	18,20	9,57
98	21,70	13,30	7,01
103	20,80	11,60	6,09
104	19,80	8,50	4,44

File	P MPa	C 10 ³ g cm ⁻³	A 10 ⁷ cm
		ges	10T
54	23,00	463,60	59,67
94	22,70	469,20	60,39
99	21,70	491,50	63,27
102	20,80	498,80	64,20
105	19,80	514,10	66,17
129	18,40	531,20	68,37
132	16,10	553,10	71,19
135	15,00	567,80	73,08

Tabelle 7.10: Das System n-Octadecan + CO₂

B^{λ}_{10T} : $268,15 \cdot 10^7 / \text{cm}^3 \text{g}^{-1}$; B^{λ}_{KMB} : $1164,54 \cdot 10^7 / \text{cm}^3 \text{g}^{-1}$

Tabelle 7.10g: FM50a

T: 323,4K D: 0,480 cm

File	$\frac{P}{\text{MPa}}$	$\frac{c \cdot 10^3}{\text{g cm}^{-3}}$	$A \cdot 10^7$	
			$\frac{\text{cm}}{\text{10T}}$	
31	10,50	546,80	70,39	
35	11,00	535,20	68,89	
38	11,50	519,70	66,89	
108	10,00	555,10	71,45	
111	10,20	554,20	71,33	
114	10,80	540,70	69,59	
117	11,20	530,40	68,27	

Verzeichnis der Abbildungen

Abb. 1.1:	Schematische Darstellung der p-T-x-Phasendiagramme fluider binärer Mischungen	8
Abb. 1.2:	Phasenverhalten in fluiden Zweistoffsystemen	11
Abb. 2.1:	Schematische Darstellung der Gesamtapparatur	16
Abb. 2.2:	Vertikaler Schnitt durch die Hochdruckmeßzelle nach Swaid/31/	19
Abb. 2.3:	1 Theorie der Lichtleiter 2 Strahlengang im Probenraum des Spektrometers	26
Abb. 3.1:	Gesamtspektrum 3-Hexanol in CO ₂	37
Abb. 3.2:	Gesamtspektrum 3-Hexanol in CClF ₃	39
Abb. 3.3:	Hexanol-Isomere in CClF ₃ (Gasphase)	45
Abb. 3.4:	Hexanol-Isomere in CClF ₃ (flüssige Phase)	46
Abb. 3.5:	Rotationsisomerie der OH-Gruppe	49
Abb. 3.6:	1. Oberton der CH-Schwingungen	52
Abb. 3.7:	Kombinationsbereich der CH-Schwingungen	53
Abb. 3.8:	CC-Gerüstschwingungen im Bereich der freien OH-Bande	54
Abb. 3.9:	Korrektur von 3-Hexanol mit n-Hexan	56
Abb. 3.10:	Korrektur von 3-Hexanol mit 3-Methylhexan	57
Abb. 3.11:	Spektrenaufarbeitung der monomeren OH-Bande von 3-Hexanol in CClF ₃ (Gasphase)	62
Abb. 3.12:	Spektrenaufarbeitung der monomeren OH-Bande von 3-Hexanol in CClF ₃ (homogene Phase)	64
Abb. 3.13:	Spektrenaufarbeitung der monomeren OH-Bande von 3-Hexanol in CClF ₃ (flüssige Phase)	65
Abb. 3.14:	Abzug des Gerüstschwingungsanteils bei 3-Methyl-3-pentanol in CClF ₃	67

Abb. 3.15: Spektrenaufarbeitung der monomeren OH-Bande von 1-Octadecanol in CO_2 (Gasphase)	69
Abb. 3.16: Spektrenaufarbeitung der monomeren OH-Bande von 1-Octadecanol in CO_2 (homogene Phase)	70
Abb. 3.17: Spektrenaufarbeitung der monomeren OH-Bande von 1-Octadecanol in CO_2 (flüssige Phase)	71
Abb. 4.1: Abhängigkeit des integralen molaren Absorptionskoeffizienten der monomeren OH-Bande von der Gesamtalkoholkonzentration in der Gasphase	81
Abb. 4.2: Abhängigkeit des integralen molaren Absorptionskoeffizienten der monomeren OH-Bande von der Gesamtkonzentration an 1-Octadecanol in der Gasphase	82
Abb. 4.3: $p(\lg c)$ -Diagramm von 3-Hexanol in CO_2 Gesamtkonzentration bei 3 Temperaturen	84
Abb. 4.4: $p(\lg c)$ -Diagramm von 3-Hexanol in CO_2 Gesamt-, Monomer-, Assoziatkonzentration	88
Abb. 4.5: $p(\lg c)$ -Diagramm von 3-Hexanol in CO_2 bei 397,2 K Gesamt-, Monomer-, Assoziatkonzentration	89
Abb. 4.6: $p(\lg c)$ -Diagramm von 3-Hexanol in CClF_3 Gesamtkonzentration bei 3 Temperaturen	91
Abb. 4.7: $p(\lg c)$ -Diagramm von 3-Hexanol CClF_3 Gesamt-, Monomer-, Assoziatkonzentration	93
Abb. 4.8: $p(\lg c)$ -Diagramm von 3-Hexanol in CClF_3 bei 397,2 K Gesamt-, Monomer-, Assoziatkonzentration	94

Abb. 4.9:	p(lgc)-Diagramm von 3-Methyl-3-pentanol in CO_2 Gesamtkonzentration bei 3 Temperaturen	96
Abb. 4.10:	p(lgc)-Diagramm von 3-Methyl-3-pentanol in CO_2 Gesamt-, Monomer-, Assoziatkonzentration	98
Abb. 4.11:	p(lgc)-Diagramm von 3-Methyl-3-pentanol in CO_2 bei 381,6 K Gesamt-, Monomer-, Assoziatkonzentration	99
Abb. 4.12:	p(lgc)-Diagramm von 3-Methyl-3-pentanol in CClF_3 Gesamtkonzentration bei 3 Temperaturen	101
Abb. 4.13:	p(lgc)-Diagramm von 3-Methyl-3-pentanol in CClF_3 Gesamt-, Monomer-, Assoziatkonzentration	103
Abb. 4.14:	p(lgc)-Diagramm von 3-Methyl-3-pentanol in CClF_3 bei 381,6 K Gesamt-, Monomer-, Assoziatkonzentration	104
Abb. 4.15:	p(lgc)-Diagramm von 1-Octadecanol in CO_2 Gesamtkonzentration bei 3 Temperaturen	107
Abb. 4.16:	p(lgc)-Diagramm von 1-Octadecanol in CO_2 bei 323,4 K Gesamt-, Monomer-, Assoziatkonzentration	109
Abb. 4.17:	p(lgc)-Diagramm von 1-Octadecanol in CO_2 Gesamt-, Monomer-, Assoziatkonzentration	110
Abb. 5.1:	p(logc)-Diagramm von 1-Hexanol in CO_2 nach Nickel/1/ Gesamtkonzentration bei 3 Temperaturen	113

Abb. 5.2:	p(lgc)-Diagramm von 1-Hexanol in CClF_3 nach Nickel/1/ Gesamtkonzentration bei 3 Temperaturen	116
Abb. 5.3:	Abhängigkeit des integralen molaren Absorptionskoeffizienten der monomeren OH-Bande von der Gesamtalkoholkonzentration in der flüssigen Phase	123
Abb. 5.4:	Abhängigkeit des integralen molaren Absorptionskoeffizienten der monomeren OH-Bande von der Gesamtkonzentration an 1-Octadecanol in der flüssigen Phase	125
Abb. 5.5:	Abhängigkeit von γ von der Gesamtkonzentration an 3-Hexanol	127
Abb. 5.6:	Abhängigkeit von γ von der Gesamtkonzentration an 3-Methyl-3-pentanol	128
Abb. 5.7:	Abhängigkeit von γ von der Gesamtkonzentration an 1-Octadecanol in CO_2	129
Abb. 5.8:	$\rho(\text{Gas}) / (\lg c(\text{Hexanol-Isomere}))$ -Diagramm bei 323,4 K	133
Abb. 5.9:	$\rho(\text{Gas}) / (\lg c(\text{Hexanol-Isomere}))$ -Diagramm bei 362,8 K	135
Abb. 5.10:	p(lgc)-Diagramm von 3-Methylhexan in CO_2	137
Abb. 5.11:	p(lgc)-Diagramm von 3-Methylhexan in CClF_3	138
Abb. 5.12:	p(lgc)-Diagramm von 3,3-Dimethylpentan in CO_2	139
Abb. 5.13:	p(lgc)-Diagramm von 3,3-Dimethylpentan in CClF_3	140
Abb. 5.14:	p(lgc)-Diagramm von n-Octadecan in CO_2	141

Verzeichnis der Tabellen

Tabelle 2.1:	Spezifikation der Spektrometer	29
Tabelle 4.1:	Meßsubstanzen	77
Tabelle 4.2:	Untersuchte Phasengleichgewichte	78
Tabelle 4.3:	B^λ/M für den 1. Oberton der CH-Streck- schwingung und die Kombinationsschwin- gungen	79
Tabelle 4.4:	B^λ/M der Monomerenpeaks	83
Tabelle 7.1:	Das System 3-Hexanol + CO_2	148
Tabelle 7.2:	Das System 3-Hexanol + $CClF_3$	158
Tabelle 7.3:	Das System 3-Methyl-3-pentanol + CO_2	167
Tabelle 7.4:	Das System 3-Methyl-3-pentanol + $CClF_3$	178
Tabelle 7.5:	Das System 1-Octadecanol + CO_2	186
Tabelle 7.6:	Das System 3-Methylhexan + CO_2	199
Tabelle 7.7:	Das System 3-Methylhexan + $CClF_3$	203
Tabelle 7.8:	Das System 3,3-Dimethylpentan + CO_2	206
Tabelle 7.9:	Das System 3,3-Dimethylpentan + $CClF_3$	209
Tabelle 7.10:	Das System n-Octadecan + CO_2	212

Literatur

- /1/ D. Nickel, Dissertation, Bochum 1987
- /2/ J.C. Fjeldsted, M.L. Lee, Anal. Chim. Acta 56A, 619 (1984)
- /3/ G. Blu, F. Lazarre, G. Guiochon, Anal. Chem. 57, 2711 (1985)
- /4/ E. Klesper, D. Leyendecker, F.P. Schmitz, J. Chromatogr. 366, 235 (1986)
- /5/ D. Leyendecker, D. Leyendecker, GIT Fachzeitschrift Labor 10,920 (1987)
- /6/ G.M. Schneider, E. Stahl, G. Wilke (Eds.): Extraction with Supercritical Gases, Verlag Chemie, Weinheim 1980
- /7/ L.G. Randall, Sep. Sci. Technol. 17, 1 (1982)
- /8/ G. Brunner, S. Peter, Sep. Sci. Technol. 17, 199 (1982)
- /9/ J.F. Ely, J.K. Baker, NBS Tech Note (US) 1070, 1(1983)
- /10/ E. Stahl, K.W. Quirin, D. Gerard: Verdichtete Gase zur Extraktion und Raffination, Springer Verlag, Berlin 1987
- /11/ M. Hirata, T. Ishikawa (Eds.): The Theory and Practice in Supercritical Fluid Technology, NTS Inc., Tokyo 1987
- /12/ K. Hedden: "Überkritische Extraktion von Kohle und Ölschiefern", Vortrag an der Universität Essen, 02.12.1987
- /13/ E. Brunner, J. Chem. Thermodynamics 20, 273 (1988)
- /14/ E. Brunner, J. Chem. Thermodynamics 19, 823 (1987)
- /15/ E. Brunner, J. Chem. Thermodynamics 19, 273 (1987)
- /16/ E. Brunner, J. Chem. Thermodynamics 17, 985 (1985)
- /17/ E. Brunner, J. Chem. Thermodynamics 17, 871 (1985)
- /18/ E. Brunner, J. Chem. Thermodynamics 17, 671 (1985)

- /19/ G.M. Schneider, A Specialist Periodical Report, Chemical Thermodynamics Vol. 2, M.L. McGlashan (Ed.), The Chemical Society, London 1978
- /20/ G.M. Schneider, a) Angew. Chemie 90, 762 (1978),
b) Angew. Chemie Int. Ed. Engl. 17, 716 (1978)
- /21/ J.S. Rowlinson, F.L. Swinton: Liquids and Liquid Mixtures, 3. Auflage, Butterworth, London 1982
- /22/ W.B. Streett in M.E. Paulaitis, J.M.L. Penninger, R.D. Gray and P. Davidson (Eds.): Chemical Engineering at Supercritical Fluid Conditions, Ann Arbor Science, Michigan 1983
- /23/ R. Konigsveld, G.A.M. Diepen, Fluid Phase Equilib. 10, 159 (1983)
- /24/ G.M. Schneider, Fluid Phase Equilib. 10, 141 (1983)
- /25/ P.H. van Konynenburg, Dissertation, University of California, Los Angeles 1968
- /26/ P.H. van Konynenburg, R.L. Scott, Phil. Trans., A298, 485 (1980)
- /27/ G.M. Schneider, Ber. Bunsenges. Phys. Chem. 88, 841 (1984)
- /28/ G.M. Schneider in B. Le Neindre, B. Vodar (Eds.): Experimental Thermodynamics, Chap. 16, Part 2, Butterworth, London 1975
- /29/ U.K. Deiters, G.M. Schneider, Fluid Phase Equilib. 29, 145 (1986)
- /30/ R. Konrad, I. Swaid, G.M. Schneider, Fluid Phase Equilib. 10, 307 (1983)
- /31/ I. Swaid, Dissertation, Bochum 1984
- /32/ I. Swaid, D. Nickel, G.M. Schneider, Fluid Phase Equilib. 21, 95 (1985)
- /33/ D. Nickel, Diplomarbeit, Bochum 1984
- /34/ T.C. Poulter, Phys. Rev. Lett. 35, 297 (1930)

- /35/ E. Weidner: "Geräte und Versuchsanlagen zur Überprüfung der Einsatzmöglichkeit der Gasextraktion und zur Verfahrensentwicklung", Vortrag im Rahmen der Fachveranstaltung: "Gasextraktion (Extraktion mit überkritischen Gasen)", Haus der Technik, Essen 13.02.1985
- /36/ A.Kopner, Dissertation, Bochum 1988
- /37/ R.Konrad, Dissertation, Bochum 1982
- /38/ K. Horn: "Lichtleitercharakterisierung und -einsatz an UV/VIS/NIR-Spektrometer", Vortrag im Oktoberseminar der Fa. Perkin-Elmer, Düsseldorf 06.11.87
- /39/ W. Böhme, K. Horn, D. Meissner, Sonderdruck aus Labor Praxis 6, (1987)
- /40/ Glasfasern für Forschung, Entwicklung und Industrie, Firmenschrift der Volpi AG, Schweiz
- /41/ Schott Informationen, deutsche Ausgabe 3, 1987
- /42/ Gerätehandbuch zum Lambda 9, gedruckt in W. Germany 1985
- /43/ Instruction Manual, Serial No. 119, Cary Models 17, 17J, 17H, 17HC, Fa. Varian USA 1969
- /44/ G.L. Rößling, Dissertation, Karlsruhe 1981
- /45/ G.L. Rößling, E.U. Franck, Ber. Bunsenges. Phys. Chem. 87, 882 (1983)
- /46/ H. Ebeling, E.U. Franck, Ber. Bunsenges. Phys. Chem. 88, 862 (1984)
- /47/ M. Buback, F.W. Nees, Ber. Bunsenges. Phys. Chem. 80, 650 (1976)
- /48/ M. Buback, A.A. Harfoush, Z. Naturforsch. 38a, 528 (1983)
- /49/ M. Buback, J. Sweer, H. Tups, Z. Naturforsch. 41a, 505 (1986)
- /50/ M. Buback, J. Sweer, H. Tups, Z. Naturforsch. 41a, 512 (1986)
- /51/ M. Buback: "Laserinduzierte Polymerisation", Vortrag an der Ruhr-Universität Bochum, 17.07 1987

- /52/ M. Buback, *Phys. Chem. Earth* 13-14, 345 (1981)
- /53/ W.F. Sherman, *Bull. Soc. Chim. Fr.* 9-10, I-347 (1982)
- /54/ W.F. Sherman, *J. Mol. Struct.* 113, 101 (1984)
- /55/ W. Kaye, *Spectrochim. Acta* 6, 257 (1954)
- /56/ W. Kaye, *Spectrochim. Acta* 7, 181 (1955)
- /57/ O.H. Wheeler, *Chem. Rev.* 59, 629 (1959)
- /58/ R. Goddu, *Adv. Anal. Chem. Instrum.* 1, 347 (1960)
- /59/ R. Goddu, D. Delker, *Anal. Chem.* 32, 140 (1960)
- /60/ K.B. Whetsel, *Appl. Spectrosc. Rev.* 2,1 (1968)
- /61/ E. Stark, K. Luchter, M. Margoshes, *Appl. Spectrosc. Rev.* 22, 335 (1986)
- /62/ A.M.C. Davies, *European Spectrosc. News* 73, 10 (1987)
- /63/ E. H. Korte, persönliche Mitteilung
- /64/ E.W. Ciurczak, *Appl. Spectrosc.* 23, 147 (1987)
- /65/ G.W. Lockwood, *Astrophys. J. Suppl. Ser.* No 209, 24, 375 (1972)
- /66/ G. Spera, *Vignevini* 14, 57 (1987)
- /67/ T. Masayuki, Y. Takashi, *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer* 17, 421 (1977)
- /68/ M. Buback, J. Schweer, H. Tups, *Physica* 139-140B, 544 (1986)
- /69/ S. Angus, B. Armstrong (IUPAC): *International Thermodynamic Tables of the Fluid State, Carbon Dioxide*, Pergamon Press, Oxford 1976
- /70/ E. Tawfik, J. Morsy, *J. Chem. Eng. Data* 15, 256 (1970)
- /71/ L.D. Naake, *Diplomarbeit*, Karlsruhe 1976
- /72/ M. Buback, *Habilitationsschrift*, Karlsruhe 1978
- /73/ A. Savitzki, M.J.E. Golay, *Anal. Chem.* 36, 1627 (1964)
- /74/ W. Ditter, W.A.P. Luck, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* 73, 526 (1969)
- /75/ W.A.P. Luck, W. Ditter, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* 75, 163 (1971)
- /76/ A. Kolbe, *Z. Phys. Chemie (Leipzig)* 250, 183 (1972)

- /77/ T. Visser, J.H. van der Maas, *Spectrochim. Acta* 40A, 959 (1984)
- /78/ T. Visser, J.H. van der Mass, *Spectrochim. Acta* 41A, 757 (1985)
- /79/ H.L. Fang, R.L. Swofford, D.A.C. Compton, *Chem. Phys. Lett.* 108, 5 (1984)
- /80/ J.M. Bakke, *Acta Chem. Scan* B40, 407 (1986)
- /81/ D.A. Long, *J. Mol. Struct.* 126, 9 (1985)
- /82/ S. Sawamura, K. Suzuki, Y. Taniguchi, *Chem. Phys. Lett.* 111, 589 (1984)
- /83/ M.P. Dare-Edwards, D.J. Gardiner, N.A. Walker, *Nature* 316, 614 (1985)
- /84/ R. Piccolini, S. Winstein, *Tetrahedron Lett.* 13, 4 (1959)
- /85/ S.M. Walker: "Molecular Acoustic and Conformational Behaviour" in W.J. Orville-Thomas (Ed.): *Internal Rotation in Molecules*, J. Wiley & Sons, London 1974
- /86/ H. Kleeberg, W.A.P. Luck, H.Y. Zheng, *Fluid Phase Equilib.* 20, 119 (1985)
- /87/ L. Wilson, R. Bicca de Alencastro, C. Sandorfy, *Can. J. Chem.* 63, 40 (1985)
- /88/ C. Tosi, A. Pinto, *Spectrochim. Acta* 28A, 585 (1972)
- /89/ J. Pitha, R.N. Jones, *Can. J. Chem.* 44, 3031 (1966)
- /90/ J. Pitha, R.N. Jones, *Can. J. Chem.* 45, 2347 (1967)
- /91/ J. Pitha, R.N. Jones, *NRCC Bulletin No 12 National Research Council of Canada*, Ottawa 1968
- /92/ *Handbook of Chemistry and Physics* 60th ed, The Chemical Rubber Company, Cleveland 1979
- /93/ R. Zurmühl, *Praktische Mathematik für Ingenieure und Physiker*, 5. Auflage, Springer Verlag, Berlin 1965
- /94/ U. Haarhaus, *Diplomarbeit*, Bochum 1986
- /95/ G.H. Findenegg, *persönliche Mitteilung*
- /96/ G. Katzenzki-Ohling, *Dissertation*, Bochum 1986
- /97/ I.F. Hölscher, *Dissertation*, Bochum 1988

- /98/ M. Costas, D. Patterson, J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1 81, 635 (1985)
- /99/ P. Saris, J.B. Rosenholm, E. Sjöblom, U. Henriksson, J. Phys. Chem. 90, 660 (1985)
- /100/ V.M. Mitev, B. Stefanov, L.M. Ivanov, G.M. Georgiev, J. Mol. Struct. 129, 11 (1985)
- /101/ H.H. Eysel, J.E. Bertie, J. Mol. Struct. 142, 237 (1986)
- /102/ I. Oref, J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1 82, 1289 (1986)
- /103/ R.L. Swofford, M.E. Long, M.S. Buberny, A.C. Albrecht, J. Chem. Phys. 66, 664 (1977)
- /104/ A. D'Aprano, P.I. Donato, P. Migliardo, F. Aliotta, C. Vasi, Mol. Physics 58, 213 (1986)
- /105/ Y. De Grandpre, J.R. Rosenholm, L.L. Lemelin, G. Jolicoeur in K.L. Mittal, E.J. Fendler (Eds.): Solution Behav. Surfactants: Theor. Appl. Aspects, (Proc. Int. Symp.) 1980 (Pub. 1982) 1, 431
- /106/ H. Kleeberg, O. Kocak, W.A.P. Luck, J. Solution Chem. 11, 611 (1982)
- /107/ W.A.P. Luck, Jerusalem Symp. Quantum Chem. Biochem. 14, 199 (1981)
- /108/ W.A.P. Luck, J. Mol. Struct. 115, 339 (1984)
- /109/ W.A.P. Luck, J. Mol. Liq. 32, 41 (1986)
- /110/ W.A.P. Luck, H.Y. Zheng, J. Chem. Soc. Faraday Trans. 2 80, 1253 (1984)
- /111/ D. Schiöberg, T. Mentel, W.A.P. Luck, J. Mol. Struct. 129, 237 (1985)
- /112/ R.J. Jakobsen, J.E. Katon, Develop. Appl. Spectrosc. 10, 107 (1972)
- /113/ R.J. Jakobsen, Y. Mikawa, J.W. Brasch, Appl. Spectrosc. 24, 333 (1970)
- /114/ T.W. Zerda, J. Zerda, J. Phys. Chem. 87, 149 (1983)

- /115/ The Hydrogen Bond Vol. I-III, P. Schuster, G. Zundel, C. Sandorfy (Eds.) North-Holland Publ. Co, Amsterdam 1976
- /116/ I. Nagata, K. Tamura, Thermochim. Acta 57, 331 (1982)
- /117/ I. Nagata, K. Tamura, Thermochim. Acta 77, 281 (1984)
- /118/ I. Nagata, Fluid Phase Equilib. 19, 153 (1985)
- /119/ I. Nagata, Thermochim. Acta 87, 129 (1985)
- /120/ I. Nagata, Thermochim. Acta 89, 39 (1985)
- /121/ T. Hofman, I. Nagata, Fluid Phase Equilib. 25, 113 (1986)
- /122/ I. Nagata, I. Kazunari, Thermochim. Acta 97, 51 (1986)
- /123/ T. Hofman, I. Nagata, Fluid Phase Equilib. 33, 19 (1987)
- /124/ I. Cibulka, I. Nagata
 - a) Fluid Phase Equilib. 35, 19 (1987),
 - b) Fluid Phase Equilib. 35, 42 (1987),
 - c) Fluid Phase Equilib. 35, 65 (1987)
- /125/ H. Wenzel, R.A.S Moorwood, M. Baumgärtner, Fluid Phase Equilib. 9, 225 (1982)
- /126/ P.L. Huyskens, J. Mol. Struct. 100, 403 (1983)
- /127/ P.L. Huyskens, M.C. Haulait-Pirson, J. Mol. Liq. 31, 153 (1985)
- /128/ K. Marsh, F. Kohler, J. Mol. Liq. 30, 13 (1985)
- /129/ F. Kohler, R. Kohlen, P. Svejda, Fluid Phase Equilib. 27, 189 (1986)
- /130/ W. Rosenbleck, Diplomarbeit, Bochum, in Vorbereitung
- /131/ U.K. Deiters, Habilitationsschrift, Bochum 1986
- /132/ H. Hederer, " Berechnungen von Phasengleichgewichten", Vortrag im Rahmen der Fachveranstaltung: "Gasextraktion (Extraktion mit überkritischen Gasen)", Haus der Technik, Essen 13.02.1985
- /133/ C. Josefiak, Dissertation, Bochum 1978
- /134/ C. Josefiak, G.M. Schneider, J. Phys. Chem. 83, 2126 (1979)

- /135/ G.M. Schneider, Pure Appl. Chem. 55, 479 (1983)
- /136/ G.M. Schneider, Thermochim. Acta 88, 17 (1985)
- /137/ G. Brunner, Habilitationsschrift, Erlangen 1978
- /138/ Z. Alwani, G.M. Schneider, Ber. Bunsenges. Phys. Chem. 80, 1310 (1976)
- /139/ S.E. Krikorian, M. Mahpour, Spectrochim. Acta 29A, 1233 (1973)
- /140/ Y.S.Choi, Y.D. Huh, O.D. Bonner, Spectrochim. Acta 41A, 1127 (1985)
- /141/ C. Arabdiou, Dissertation, Bochum, in Vorbereitung

Herrn Prof. Dr. G.M. Schneider danke ich sehr herzlich für die Möglichkeit zur Durchführung der Arbeit sowie für zahlreiche Anregungen und hilfreiche Diskussionen.

Herrn Prof. Dr. G.H. Findenegg danke ich für die Übernahme des Korreferats und einige wichtige Hinweise.

Besonders herzlich möchte ich mich bei PD Dr. U.K. Deiters bedanken für die hilfreiche Unterstützung bei der Erstellung eigener Rechnerprogramme und der Anwendung gestellter Programme sowie die zahlreichen anregenden Diskussionen.

Für die Hilfe bei der Bewältigung apparativer Probleme bedanke ich mich bei Herrn D. Lübbe, Herrn R. Renzewitz und Herrn D. Rösener.

Dem Land Nordrhein-Westfalen und dem Bund danke ich für die Finanzmittel im Rahmen des Hochschulbauförderungsgesetzes, die die Anschaffung des Spektrometers und der Rechnereinheit gewährleisteten.

Nicht zuletzt danke ich allen Lehrstuhlangehörigen, namentlich den Mitgliedern der Kaffeerunde, für ihren Beitrag zum Gelingen dieser Arbeit.

Lebenslauf

Persönliche Daten

Name: Jörg Friedrich
Geburtsdatum, -ort: 18.08.1957, Essen
Familienstand: verheiratet, 2 Kinder

Schulischer und beruflicher Werdegang

Schulen: 1964-1967 Grundschule in Essen
1967-1977 Helmholtz-Gymnasium in Essen
Juni 1988 Abitur

Studium: WS 1977/78 -
SS 1985 Chemiestudium an der Ruhr-
Universität Bochum

Studienabschluß: August 1985 Diplom

Dissertation: seit Sept. 1985

Arbeitsverhältnisse: Sept. 1985 -
Dez. 1985 Wissenschaftliche Hilfskraft
am Lehrstuhl für Physikalische
Chemie II
seit Jan. 1986 Wissenschaftlicher Mit-
arbeiter am Lehrstuhl für
Physikalische Chemie II

Dipl.-Chem.

Dr. rer. nat. Dieter Winkler

Wissenschaftliche Redaktion
und Verlag

Postfach 10 26 65, 4630 Bochum 1

Telefon (02 34) 175 08